AN 56

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tallöls

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Günter Weißmann
aus Berlin

Hamburg 1961

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tallöls

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Günter Weißmann
aus Berlin

Hamburg 1961

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

auf Antrag von Professor Dr. W. Sandermann

Hamburg, den 6. Dezember 1961 Professor Dr. C. Kosswig
Dekan

Als Manuskript vervielfältigt
in der Fotostelle der Bibliothek des Instituts für Weltwirtschaft, Kiel

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1958 bis März 1961 im Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Reinbek.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Sandermann, durch dessen wohlwollende Förderung meine Arbeit ermöglicht wurde.

Meinen Kollegen danke ich für manchen förderlichen Hinweis und für die sachliche Kritik, die in zahlreichen Diskussionen ausgesprochen wurde.

Disposition

	Seite
A. Einleitung	
1. Gewinnung von Zellstoff und Tallöl	7
2. Zusammensetzung des Tallöls	10
3. Auftrennung und Verwendung des Tallöls	13
4. Zielsetzung	18
B. Die Fettsäuren des Tallöls	
1. Gaschromatographische Untersuchung von Fettsäuren	19
2. Fettsäuren eines technischen Talldestillates	23
3. Fettsäuren aus frischem Kiefernholz	24
4. Fettsäuren aus Tallölvorlauf	25
5. Fettsäuren aus Sulfatpech	36
C. Die Phenole des Tallöls	
1. Phenole aus Tallölvorlauf	41
2. Phenole aus Sulfatpech	53
D. Die neutralen Bestandteile des Tallöls	
1. Kohlenwasserstoffe aus Tallölvorlauf	56
2. Ketone und Aldehyde aus Tallölvorlauf	66
3. Neutrale Bestandteile aus Sulfatpech	72
E. Experimenteller Teil	78
F. Zusammenfassung	82
G. Literaturverzeichnis	84

A. Einleitung

1. Gewinnung von Zellstoff und Tallöl

Tallöl ist ein Nebenprodukt des Sulfatzellstoffes aus Kiefernholz. Der Name ist abgeleitet von dem schwedischen "tallolja" (tall = Kiefer, olja = Öl). Nach dem Sulfatverfahren wird heute die Hauptmenge des Zellstoffes gewonnen, nachdem bis in die dreißiger Jahre das saure Sulfitverfahren führend war (Abb. 1). Für den starken Anstieg der Sulfatzellstoff-Produktion gibt es verschiedene Gründe:

Nach dem Sulfatverfahren können fast alle Holzarten aufgeschlossen werden, auch Abfallholz und Sägewerksabfälle finden Verwendung.
Die Kochzeiten sind bedeutend kürzer als beim Sulfitprozeß.
Es entsteht ein Rohstoff mit guten Festigkeitseigenschaften, der, allerdings mit hohen Kosten, auch gebleicht werden kann.
Die Laugenrückgewinnung ist verhältnismäßig einfach.
Es fallen wertvolle Nebenprodukte an, das Sulfatterpentin und das Tallöl.
Nachteilig sind die im Verhältnis zu Sulfitwerken hohen Anlagekosten und die Geruchsbelästigungen, die in der Umgebung der Sulfatfabriken auftreten.

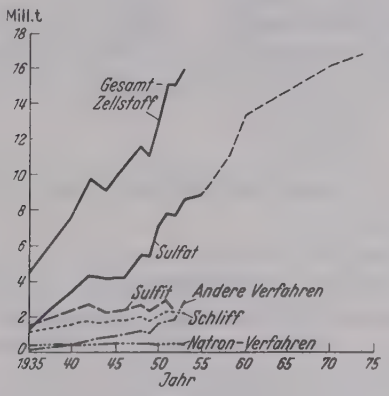


Abb. 1. Die Zellstoffindustrie der USA (nach W. SANDERMANN (2)).

Das Sulfatverfahren benutzt NaOH als Aufschlußmittel. Das in geringer Menge vorhandene Na_2S hydrolysiert in wässriger Lösung weitgehend.

Beim alkalischen Aufschluß werden Holzschnitzel in eisernen Kochern 4-6 Stunden bei 170 - 175° mit der Alkalilösung behandelt. Lignin wird unter diesen Bedingungen weitgehend gelöst. Die Harz- und Fettsäuren der Kiefer sowie die Phenole gehen in Form ihrer Natriumsalze in Lösung. Die flüchtigen Terpenverbindungen können beim Abblasen des Kochers gewonnen werden. Der anfallende Zellstoffbrei wird in Diffuseuren von der sog. Schwarzlauge befreit, mit Wasser alkalifrei gewaschen und entsprechend seiner weiteren Verwendung aufgearbeitet (Abb. 2).

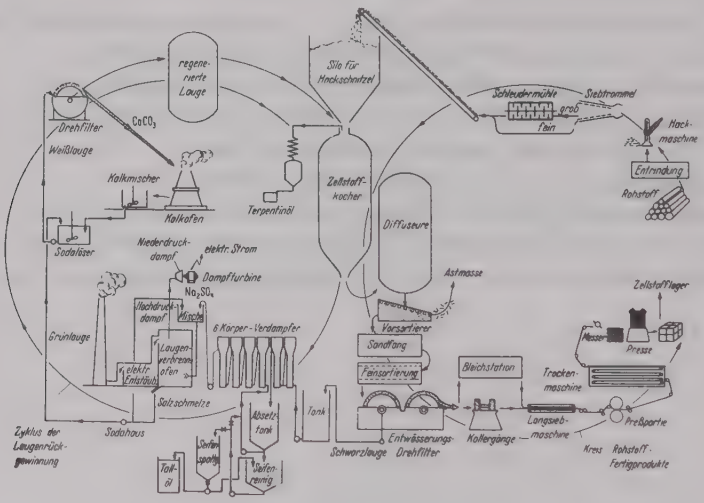


Abb. 2. Schema eines Sulfatzellstoffwerkes mit Tallölgewinnung (1).

Zur Rückgewinnung der Aufschlußchemikalien wird die Schwarzlauge eingedampft und der Rückstand bei etwa 1000° verbrannt. Die nicht zu vermeidenden Alkaliverluste werden durch Zugabe von Natriumsulfat ausgeglichen. Das an organische Substanz gebundene Alkali wird bei der hohen Temperatur in Soda verwandelt. Natriumsulfat wird zu Natriumsulfid reduziert:

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$$

Der Verbrennungsrückstand wird in Wasser gelöst (Grünlauge). Durch Zugabe von Kalk wird die Soda kaustifiziert:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3$$

Nach Abdekantieren von der ausgefallenen Kreide erhält man wieder eine gebrauchsfertige Weißlauge.

Bei der Gewinnung von Tallöl wird die anfallende Schwarzlauge zunächst auf 25 - 28% Feststoffgehalt eingedampft und in einen Absetzbehälter überführt. Hier scheidet sich die Sulfatseife als schaumige, übelriechende Masse ab. Sie wird abgetrennt und zur Entfernung von Lignin und anderen Verunreinigungen mit Natriumsulfatlösung gewaschen. Die Schwarzlauge wird zusammen mit der Waschlauge eingedampft und anschließend verbrannt. Die bei der Verbrennung des Rückstandes erzielte Wärme deckt den Energiebedarf des Werkes.

Zur Gewinnung von Tallöl wird die Seife mit Wasser verdünnt und in eine entsprechende Menge heißer Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung wird eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen setzt sich das rohe Tallöl auf der wässrigen Lösung ab, kann abgetrennt und ausgewaschen werden.

Die Tallölausbeuten schwanken in ziemlich weiten Grenzen. Sie hängen einmal von der verwendeten Kiefernart ab. Slash pine, eine Kiefer, die hauptsächlich in den Südstaaten der USA vorkommt, soll bis zu 112 kg Tallöl je Tonne Zellstoff ergeben, während die Kiefern der nördlichen Regionen nur 45 kg liefern (3). POLLAK gibt für amerikanische Zellstoffwerke Ausbeuten zwischen 22,5 und 54 kg pro Tonne Zellstoff an (4). Skandinavische Sulfatfabriken haben Ausbeuten bis zu 90 kg Tallöl (5). Für sowjetische Sulfatwerke gibt SOLODKI 50 kg Tallöl an (6).

In starkem Maße wird die Tallölausbeute durch die Lagerzeit des Holzes vor der Verarbeitung beeinflußt. Ungesättigte Fett- und Harzsäuren neigen zur Autoxydation und bleiben dann in der Schwarzlauge gelöst. Besonders für die Ausbeute an Fettsäuren dürfte auch die Zeit des Holzeinschlages von Bedeutung sein. ARRHENIUS fand ein Maximum des Fettgehaltes im Frühjahr, während der Anteil zum Sommer bis auf die Hälfte zurück ging (7).

Die Tallölproduktion der Welt belief sich 1955 auf etwa 350 000 t. Größter Erzeuger sind die Vereinigten Staaten mit 300 000 t. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Produktion und die Kapazitäten der wichtigsten Gebiete. Sie wird den heutigen Stand nicht mehr genau wiedergeben. In verschiedenen Ländern der Erde sind neue Sulfatzellstoffanlagen in Bau oder in Vorbereitung, u.a. in Polen, China, Indonesien und Honduras.

Land	Sulfatzellstoff-produktion t	Tallölproduktion, Kapazität t	Wirkliche Tallöl-produktion t
USA	8750000 (1955)	350000 (1955)	250000 (1955)
Canada	1370000 (1954)[1]	54500 (1954)	30000 (1954)
Mexiko	48000 (1954)[1]	1920 (1954)	?
Chile	70000 (Ziel 1958)	2800 (1958)	?
Finnland	804000 (1954)	32000 (1954)	26600 (1957)
Schweden	1360000 (1955)	54000 (1955)	36826 (1954)
Norwegen	87000 (1953)	3480 (1953)	1308 (1954)
UdSSR	300000 (geschätzt)	12000	?
Österreich	75000 (1954)	3000 (1954)	?
Frankreich	140000 (1954)[1]	5600	?
Spanien	13000 (1954)[1] Ziel: 50000	540	?
Portugal	41000 (1954)	1640 (1954)	?
Italien	15000 (1954)[1]	600 (1954)	?
Bundesrepublik Deutschland	0	—	—
Japan	224000 (1953)	8900 (1953)	3500 (1955)
Neuseeland	etwa 50000	2000	?
Welt	14620000 (1954)[1]	584000 (1954)	etwa 350000 (1955)

[1]) Sulfat-, Natron- und Halbzellstoff

Tab. 1. Produktion an Sulfatzellstoff, Tallölkapazität und Tallölproduktion verschiedener Länder. (Nach W. SANDERMANN (8)).

Für die USA gibt die Talloil Association die Produktion an rohem und destilliertem Tallöl in den vergangenen Jahren wie folgt an (9): (in Tonnen)

	Rohtallöl	gereinigtes oder destilliertes Tallöl	Tallölfettsäure
1955	292090	61766	23707
1956	332344	71260	37285
1957	312354	73566	45854
1958	305491	67368	55553

2. Zusammensetzung des Tallöls

Die Zusammensetzung der Tallöle variiert innerhalb weiter Grenzen, aber alle enthalten Harzsäuren (hauptsächlich Abietinsäure) und Fettsäuren.

Die Tabelle 2 gibt die Grenzwerte für einige physikalische und chemische Analysendaten an.

	Minimum	Maximum
Dichte	0,95	1,025
Säurezahl	107	174
Verseifungszahl	142	185
Jodzahl	135	216
Asche, %	0,4	4,62
Feuchtigkeit, %	0,39	7,2
Unlösliches in Petroläther, %	0,1	8,5
Fettsäuren, %	18	60
Harzsäuren, %	28	65
Unverseifbares, %	5	24

Tab. 2. Eigenschaften von Tallölen verschiedener Herkunft (nach W. SANDERMANN (10))

Für die unterschiedliche Zusammensetzung sind verschiedene Faktoren maßgebend. Das Klima übt einen deutlichen Einfluß auf das Verhältnis von Harzsäure zu Fettsäure und auch auf die Zusammensetzung der Fettsäure aus. SANDERMANN (11) fand für Tallöl aus Nordschweden 54,7% Fettsäure und 34,5% Harzsäure, während die Untersuchung eines südschwedischen Produktes 31,6% Fettsäure und 46,9% Harzsäure ergab. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Kernbildung bei nordschwedischen Kiefern erst im Alter von 75 Jahren einsetzt, in südschwedischen bereits nach 25 Jahren. Die Fettsäuren befinden sich hauptsächlich im Splint, Harze lagern sich dagegen in erster Linie im Kern ab. SARKANEN und KAHILA (12) stellten bei der Untersuchung nordfinnischer Produkte einen hohen Linolsäuregehalt fest, während in südfinnischem Tallöl ein höherer Gehalt an gesättigten Fettsäuren gefunden wurde. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit der Klimatheorie von IVANOW, wonach die Zusammensetzung der Fettsäuren kein Konstitutionsmerkmal ist, sondern vom Klima beeinflußt wird.

Unterschiede in der Zusammensetzung ergeben sich weiterhin aus der verwendeten Kiefernart, aus den Bedingungen, unter denen die Kochung durchgeführt wurde und aus der Methode der Seifengewinnung. Unter dem Einfluß von Alkali treten während der Kochung Verschiebungen von Doppelbindungen in den mehrfach ungesättigten Fettsäuren auf. Hierüber liegen ausführliche Untersuchungen von KAJANNE vor (13). Bei der Abtrennung der Sulfatseife aus der Schwarzlauge scheiden sich zunächst die gesättigten höheren Fettsäuren ab. HASSELSTRÖM konnte aus einer Lauge mit 25% Feststoffgehalt

1,4% lignocerinsaures Natrium erhalten (14). Aus Tallöl, das bei der Gewinnung oder Verarbeitung stark erhitzt worden war, konnten BERGSTRÖM und TROBECK Dicarbonsäuren isolieren, die sich durch Spaltung von ungesättigten Fettsäuren gebildet haben (15).

Das durch Destillation von Rohtallöl gewonnene Tallharz entspricht in seiner Zusammensetzung dem Wurzelharz. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Verteilung der Isomeren in verschiedenen Harzen.

	Lävopimarsäure	Neoabietin- + Palustrin- + Abietinsäure	Dehydro- + Hydroabietinsäure	Dextropimar- + Isodextropimarsäure
Ursprüngliche Harzsäuren des Balsams	30 - 50	30 - 50	Spur	16 - 30
Balsamkolophonium	0 - 15	65 - 80	Spur	15 - 30
Wurzelharze	< 1	etwa 50	15 - 20	16
Tallharze	< 1	40 - 50	20 - 30	16 - 30

Tab. 3. Annähernder Gehalt von Harzen an verschiedenen Harzsäureisomeren (nach W. SANDERMANN (16))

Auffällig ist der niedrige Gehalt an Lävopimarsäure, die im ursprünglichen Balsam bis zu 50% vorhanden ist. Unter den Bedingungen der Tall- und Wurzelharzgewinnung lagert sie sich in die isomere Abietin- oder Neoabietinsäure um. Dehydro- und Hydroabietinsäure entstehen durch Disproportionierung von Abietinsäure. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Harzsäuren sind von verschiedenen Forschern durchgeführt worden. An neueren Arbeiten sind die von KAJANNE und HONKANEN zu erwähnen (17). LAWRENCE und Mitarbeitern gelangen Untersuchungen von Harzsäuregemischen mit Hilfe der Verteilungschromatographie (18). HUDY trennte Methylester von Harzsäuren durch Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie (19).

Die Fettsäure enthält in der Hauptsache Öl- und Linolsäure neben geringen Mengen Linolensäure und gesättigten Fettsäuren. SARKANEN und KAHILA (12) fanden für Rohtallöl folgende Verteilung:

6,3 - 18,3% gesättigte Fettsäuren
28 - 51 % Ölsäure
37 - 64 % Linolsäure
8 - 25 % konjugierte Linolsäure
0,6 - 2 % Linolensäure

BERGSTRÖM konnte Palmitin- und Myristinsäure nachweisen (20, 21). Aus einem Tallöl von Pinus radiata isolierten HANSEN und COOKE 14-Methylpalmitinsäure (22). Durch massenspektroskopische Analyse konnten in einer Mischung höherer gesättigter Fettsäuren Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure identifiziert werden (23).

Über die Zusammensetzung der unverseifbaren Bestandteile ist bisher nur wenig bekannt. BERGSTRÖM (24) fand im Tallöl ein Sterin. Nach Arbeiten von SANDQUIST und Mitarbeitern (25) handelt es sich um ein Gemisch von ß-Sitosterin und Dihydro-ß-Sitosterin. Der Gehalt von Sterinen im Tallöl kann bis zu 3% betragen, weitaus mehr, als in allen anderen pflanzlichen Ölen. Je nach Durchführung der Destillation gelangt Sterin ins Destillat oder bleibt in Form seiner Ester im Sulfatpech. SANDQUIST und Mitarbeiter fanden in Sulfatseife Lignocerylalkohol (26). In einem italienischen Tallöl fand JACINI Arachinalkohol (27). Weiter wurden verschiedene höhere Kohlenwasserstoffe gefunden, neben Terpenkohlenwasserstoffen auch langkettige Paraffine (23).

Tallölvorlauf enthält neben Cadinen ein Diterpen. Durch Dehydrierung entsteht daraus Phenanthren (28). CHAMBURY und WRIGHT isolierten aus Vorlauf einen grünen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{30}$ (29). Bei der fraktionierten Destillation von Tallölvorlauf enthielten die ersten Fraktionen Phenole und schwefelhaltige Verbindungen (30). In der untersuchten Probe konnte 0,4% Acetovanillon festgestellt werden. In den Kondensaten, die beim Eindampfen der Schwarzlauge erhalten werden, wurde Guajakol gefunden (31). In finnischem Tallölvorlauf fand BREDENBERG (32) daneben Isoeugenol, Isoeugemethyläther und Pinosylvinmono- dimethyläther. Weiterhin konnte er ein Methylcyclopentenolon isolieren. In sehr geringer Menge kommt in einigen Tallölprodukten auch Eugenol vor (33). HASSELSTRÖM fand ein sog. Tallölketon, bei dem es sich um Dextropimaraldehyd handelt (34).

3. Auftrennung und Verwendung des Tallöls

Da es sich beim Tallöl um ein Gemisch aus Harzsäuren, Fettsäuren und unverseifbaren Bestandteilen handelt, kommt die Verwendung des rohen Tallöls nur für wenige Zwecke in Betracht. Schon lange versuchte man deshalb, durch physikalische oder chemische Methoden eine Auftrennung zu erzielen.

Eine gute Trennung in Harz- und Fettsäuren erzielten CHRISTMAN und HOUPT (35). Sie lösten Tallseife in heißem sek. Amylalkohol. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil der fettsauren Salze ab und kann abfiltriert wer-

den. Zur Gewinnung einer reinen Harzsäurefraktion wurde das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und die noch vorhandenen Fettsäuren durch Erhitzen in die Amylester überführt. Diese lassen sich durch Extraktion mit Benzin von den Salzen der Harzsäuren abtrennen.

Nach HARRIS (36) gelingt eine fast quantitative Abtrennung der Harzsäuren als Cyclohexylaminsalz.

Verschiedene Verfahren benutzen die unterschiedliche Veresterungsgeschwindigkeit von Harz- und Fettsäuren zu ihrer Trennung. Fettsäuren werden von aliphatischen Alkoholen in Gegenwart von Mineralsäure bei relativ niedrigen Temperaturen in kurzer Zeit fast vollständig verestert, während die Harzsäuren unter diesen Bedingungen nicht reagieren. Die Trennung von Fettsäureestern und Harzsäure läßt sich durch Extraktion im alkalischen Medium mit Benzin oder ähnlichen organischen Lösungsmitteln leicht bewerkstelligen. In dieser Art verlaufende Verfahren sind von mehreren Firmen zum Patent angemeldet worden. Auftrennungen durch kontinuierliche selektive Extraktion mit geeigneten Lösungsmittelgemischen sind ebenfalls versucht worden. Alle bisher genannten Verfahren konnten sich auf die Dauer nicht durchsetzen. Sie scheiterten entweder an zu hohen Betriebskosten oder an der mangelhaften Trennleistung.

Moderne und leistungsfähige Trennanlagen bedienen sich heute fast ausschließlich der fraktionierten Destillation im Hochvakuum. Die erste großtechnische Anlage, mit der eine Auftrennung in Fett- und Harzsäure gelang, wurde von der Bamag-Meguin AG Berlin bei den Spangenberg-Werken in Hamburg-Eidelstedt errichtet (2). Die Schwierigkeit bei der Destillation von Harz- und Fettsäuren liegt darin, daß beide Stoffe bei höheren Temperaturen instabil sind. Harzsäuren spalten beim Erhitzen auf über 250° CO_2 ab; die ungesättigten Fettsäuren neigen zur Polymerisation. Um eine möglichst milde Destillation zu erreichen, wird allgemein mit Hilfe von Wasserdampf im Vakuum destilliert. Der Destillationsrückstand, das sog. Sulfatpech, beträgt etwa 18 - 30%. Die Menge hängt neben anderem von der Herkunft und der Art der Tallölgewinnung ab. Sehr groß ist der Einfluß der Destillationsbedingungen auf die Höhe des Pechanfalls. Wird das Rohtallöl nur sehr kurze Zeit erhitzt, wie es in modernen Dünnschicht-Destillationsanlagen der Fall ist, so geht die Pechmenge bedeutend zurück. Allerdings steigt dann der Anteil der unverseifbaren Substanzen im Destillat. SANDERMANN (37) untersuchte die Faktoren, die für die Pechmenge bestimmend sind. In Rohtallölen, denen vor der Destillation Oxysäuren und unverseifbare Bestandteile entzogen worden waren, wurde eine bedeu-

tend geringere Pechmenge festgestellt. Das abgetrennte UV ist ebenfalls zu 80% destillierbar. Wie bereits oben erwähnt, enthält das UV größere Mengen an Alkoholen (Sterine und Fettalkohole), die sich beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen mit Fett- und Harzsäuren verestern. Diese Ester sind dann nicht mehr destillierbar. Ist die Verweilzeit in der Destillationsblase sehr kurz, so wird nur ein Teil der Alkohole in Reaktion treten können, der andere geht ins Destillat. Da andererseits die Anforderungen an Talldestillate immer höher werden, ein hoher UV-Gehalt also unerwünscht ist, muß die Verweilzeit in der Destillationsblase so eingestellt werden, daß möglichst alle Alkohole verestert werden. Ein höherer Pechanfall muß dann in Kauf genommen werden.

Die Verfahren der Spangenberg-Werke zur fraktionierten Trennung von Tallöl sind in der Abbildung 3 dargestellt. In der ersten Anordnung wird das gesamte Destillat in der ersten Stufe vom Pech abgetrennt. Die Fraktionierung geschieht auf zwei Trennsäulen, wo auf der ersten die Fettsäuren von der Harzsäure getrennt werden, und auf der zweiten Fettsäuren und Vorlauf auseinander destilliert werden. Die zweite Methode sieht in der ersten Stufe eine Abtrennung von Fettsäuren und Vorlauf vor. Der Rückstand wird in einer zweiten Kolonne weiter aufgetrennt.

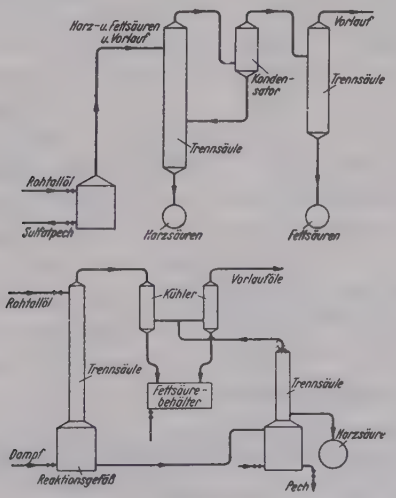


Abb. 3. Verfahren der Spangenberg-Werke zur fraktionierten Trennung von Tallöl (38 u. 39)

In ähnlicher Weise arbeitende Anlagen sind heute bereits in größerer Anzahl vorhanden. Vor allem in den USA sind nach dem zweiten Weltkrieg verschiedene Anlagen errichtet worden, die eine fast quantitative Trennung von Harzsäuren, Fettsäuren und Vorlauf ermöglichen. Die Ausbeuten können wie folgt angenommen werden:

Fettsäuren und Harzsäuren	70%
Vorlauf	6%
Sulfatpech	18%

Aus der Tabelle 4 können die Analysendaten einiger amerikanischer Tallölprodukte entnommen werden. Wie die Daten der zum Vergleich angeführten Sojafettsäure und von Balsam- und Wurzelharz zeigen, können die entsprechenden Tallölprodukte mit diesen durchaus konkurrieren.

	Destill. Tallöl	Sulfat-pech	Tallölfettsäuren einfach	Tallölfettsäuren doppelt fraktioniert	Soja-fett-säure	Tall-harz	Balsam-koloph.	Wurzel-harz
Farbe[1]	9	18[2]	9	6	-	WG-X	WG-X	WG-X
Säurezahl	190	63	189	194	198	168	165	164
Verseifungszahl	193	110	192	196	204	176	171	173
Jodzahl (WIJS)	164	138	138	130	132	-	-	-
Harzsäure (%)	30	28	3,5	1,5	-	94,5[3]	-	-
Fettsäure (%)	68,6	31	92,5	96,8	-	1,5	-	-
UV (%)	1,4	33	4,0	2,2	2,3	4,0	6,5	7,0
Erweichungspunkt	-	-	-	-	-	78°	78°	80°

[1] nach GARDNER bzw. US rosin standards

[2] 10% in Benzol

[3] einschl. Harzester und -anhydride

Tab. 4. Analyse einiger amerikanischer Tallölprodukte (nach HERRLINGER (40))

Über die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten des Tallöls und seiner Produkte liegen so viele Patente vor, daß hier nur einige Möglichkeiten

angedeutet werden können.
Tallharz ist heute in solchen Qualitäten lieferbar, daß es in allen Fällen anstelle von Kolophonium oder Wurzelharz eingesetzt werden kann. Schwierigkeiten, die infolge der großen Kristallisationsneigung der sehr reinen Tallharze besonders bei der Seifenbildung auftreten können, lassen sich durch entsprechende Vorbehandlung umgehen. So können aus solchen Harzen selbst stabile Bewoid-Papierleimemulsionen hergestellt werden (42). Der Verwendung von Tallölfettsäuren stellten sich lange Zeit große Hindernisse entgegen. Das Angebot an hochwertigen reinen Fettsäuren war zu groß. In der Seifenindustrie störte vor allem der unangenehme Geruch, in anderen Industriezweigen der mit den damaligen Methoden nicht zu entfernende Harzgehalt. Mit der Entwicklung der ölmodifizierten Kunstharze (Albertole u.a.) bekam die Tallölverwendung Auftrieb. Harzarme Talldestillate lassen sich mit gutem Erfolg in Phenolharze einbauen. Von entscheidendem Einfluß war das Schlüsselpatent der Dörken AG (43). Danach erhält man durch Veresterung von Tallöl und Talldestillaten mit mehrwertigen Alkoholen Filmbildner, die auch mit Kunstharzen zu Lackkörpern kombiniert werden können.

Die Rohstoffknappheit während des zweiten Weltkrieges zwang Deutschland zu einem verstärkten Tallölverbrauch. Nach dem Kriege setzte auch in den USA ein Anstieg des Tallölverbrauches ein. Während 1945 weniger als 1% der trocknenden Öle auf Tallölbasis beruhten, waren es 1957 schon über 6% (44).
Begrenzte Verwendung findet auch das Sulfatpech. Es kann als Verschnittmittel für andere Peche benutzt werden, ebenso als Bestandteil von Kernbindemitteln für die Eisengießerei. Nach SUNNBERG (45) eignet es sich zur Herstellung von Leimen für die Kraftpapier- und Faserplattenherstellung. Besondere Bedeutung hat das Sulfatpech wegen der darin in größerer Menge vorhandenen Sterine. Wie bereits oben erwähnt, kann man die Talldestillation so lenken, daß praktisch die gesamten Sterine in Form von Harz- oder Fettsäureestern im Rückstand bleiben. Nach kräftiger Verseifung kann man die Sterine durch Extraktion der Seifenlösung gewinnen (46, 47).

Wenig Beachtung findet heute noch der Vorlauf, der bei der fraktionierten Destillation mit ca. 6 - 8% anfällt. Geringe Mengen werden zur Herstellung von Weichmachern für Gummierzeugnisse und für Bohrölemulsionen verwendet. In Schweden wird ein großer Teil des Vorlaufs verbrannt.

4. Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit liegt das Hauptgewicht auf der Untersuchung des Tallölvorlaufs und des Sulfatpechs. Über die Zusammensetzung dieser Produkte liegen nur wenige Arbeiten vor, die sich meistens auf die Kennzeichnung einzelner, in größerer Menge vorhandener, Substanzen beschränken.

Für die Untersuchung der leichtflüchtigen Bestandteile des Tallölvorlaufs sollte die Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie (Gaschromatographie) herangezogen werden, mit deren Hilfe in jüngster Zeit große Erfolge erzielt werden konnten. In Verbindung mit anderen chemischen und physikalischen Methoden sollte versucht werden, einige Aussagen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Tallölfraktionen zu erhalten.

B. Die Fettsäuren des Tallöls

Mit einem Anteil zwischen 35 und 55% stellen die Fettsäuren neben den Harzsäuren das wertvollste Produkt des Tallöls dar. Sie enthalten als Hauptbestandteile Öl- und Linolsäure. Daneben wurden kleine Mengen Palmitin- und Linolensäure sowie höhere Fettsäuren bis zur Lignocerinsäure und Spuren niederer Fettsäuren im Tallölvorlauf gefunden.

Als Vergleichssubstanz wurden die Fettsäuren aus frischem Kiefernholz in die Untersuchungen einbezogen. Diese liegen nur zum Teil in freier Form vor. Die Hauptmenge ist verestert. Als Alkoholkomponente fanden HIBBERT und PHILLIPS (48) in der Hauptsache Glycerin. Aus saftfrischem Kiefernsplintholz konnten durch Extraktion mit Methanol/Benzol 0,99% Fettsäuren erhalten werden. Nur 10% der Fettsäuren lagen in freier Form vor.

Die untersuchten Tallölfettsäuren stammen aus einem amerikanischen Rohtallöl. Die Firma SPANGENBERG-WERKE stellte die Muster freundlicherweise zur Verfügung.

1. Gaschromatographische Untersuchung von Fettsäuren

Zur Untersuchung von Fettsäuregemischen hat sich die Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie (Gaschromatographie) hervorragend bewährt. Die Trennung erfolgt in Säulen von 2-30 mm Durchmesser und 1-20m Länge, die mit der stationären Phase gefüllt sind.

Bei der Gaschromatographie besteht die stationäre Phase aus einem inerten Träger, der mit der flüssigen Phase in dünner Schicht beladen wird. Der Träger soll durch den Flüssigkeitsfilm hindurch keine Adsorptionserscheinungen hervorrufen. Als Träger benutzt man im allgemeinen Kieselgur oder Schamottemehl. Die flüssige Phase richtet sich nach der Art der zu trennenden Substanzen. Die Trennsäulen befinden sich in einem Thermostaten, in dem sie auf eine für die jeweilige Trennung geeignete Temperatur erwärmt werden. Die zu untersuchende Substanz wird auf die Säule gebracht und von einem inerten Trägergas durchspült. Abbildung 4 zeigt das Strömungsschema des hier benutzten Fraktometers der Firma PERKIN-ELMER. Die Aufgabe der Substanz erfolgt mit Hilfe einer Injektionsspritze in den Einspritzblock. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Bestandteile eines Gemisches sind umgekehrt proportional ihrer Löslichkeit in der flüssigen Phase und bei vorgegebener Arbeitstemperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases konstant. Am Ende der Säule werden die nacheinander austretenden Substanzen durch Messung ihrer Wärmeleit-

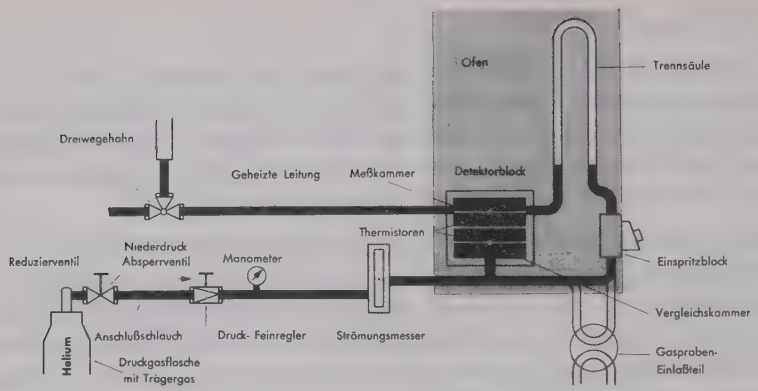


Abb. 4. Strömungsschema des Fraktometers

fähigkeit angezeigt. Die Leitfähigkeitswerte werden automatisch registriert. Man erhält ein Diagramm, in dem die Meßwerte gegen die Zeit aufgetragen sind. Bei konstant gehaltenem Trägergasstrom läßt sich aus der Zeitdauer das zur Eluation einer Bande notwendige Volumen errechnen. Die Strecke BD (Abb. 5) stellt das auf das Bandenmaximum bezogene Retentions-

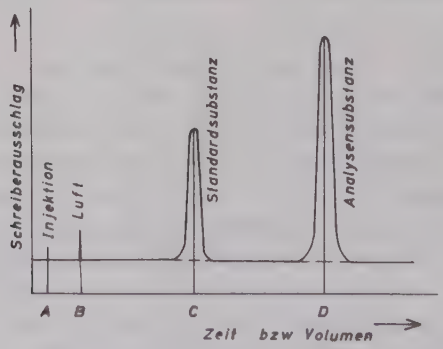


Abb. 5. Schema eines Chromatogrammes

volumen der Analysensubstanz dar (V_R). Meistens bezieht man das Retentionsvolumen auf das einer Standardsubstanz und erhält dann das relative

Retentionsvolumen der Substanz ($V_R^{rel} = \frac{BD}{BC}$).

Mit Hilfe der Gaschromatographie trennten JAMES und MARTIN (49) die freien Fettsäuren bis zur Laurinsäure an Siliconöl/Stearinsäure auf Kieselgur. Eine bessere Trennung erzielt man jedoch bei Verwendung der Methylester. Zur Trennung der Ester eignet sich Apiezonfett auf Kieselgur oder Schamottemehl (50). Unzulänglich ist bei diesem Material allerdings die Trennung ungesättigter Säuren von den gesättigten. So lassen sich z.B. die ungesättigten C_{18}-Fettsäuren nicht voneinander und von der Stearinsäure trennen. Hierzu benutzten ORR und CALLEN (51) mit Erfolg Polyesterharze.

Für die Trennbarkeit eines Substanzgemisches ist die Natur der flüssigen Phase von ausschlaggebender Bedeutung. Die oben angeführten Beispiele, Apiezonfett und Polyesterharz, unterscheiden sich deutlich in ihrer Konstitution. Apiezonfett ist ein Gemisch langkettiger, gesättigter Kohlenwasserstoffe. Da polare Gruppen im Molekül fehlen, können zwischen dem Fettsäureester und dem Lösungsmittel nur Kräfte unpolarer Natur wirken. Die Trennung eines Gemisches erfolgt wie bei einer fraktionierten Destillation. Fettsäuren mit verzweigter Kette oder ungesättigte Säuren erscheinen vor den normalen, gesättigten Säuren.

Bei den Polyesterharzen liegen polare Moleküle vor. Die Estergruppe des Polymeren wirkt auf die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren ein und läßt diese erst nach den entsprechenden gesättigten Fettsäuren austreten. Nach LIPSKY und LANSDOWNE (52) steigert sich dieser Effekt mit der Anzahl der Doppelbindungen. Daneben treten auch in dieser Phase unpolare Wechselwirkungen zwischen Substanz und Lösungsmittel auf. So werden auch hier die geradkettigen Fettsäureester stärker als solche mit verzweigter Kette zurückgehalten. Besonders stark wirken die polaren Gruppen des Polyesters auf die Estergruppe der Carbonsäureester ein. Da im Tallölvorlauf u.U. auch Dicarbonsäuren auftreten können, wurden diese in die Untersuchungen mit einbezogen. Testchromatogramme einer Mischung von Mono- und Dicarbonsäureestern auf einer Apiezonfett- und einer Polyestersäule zeigten eine völlig andere Eluationsreihenfolge (Tab. 5). Während Laurinsäureester auf einer Polyestersäule von Bernsteinsäuredimethylester kaum getrennt wird, erscheint er auf der Apiezonfettsäule erst nach dem Azelainester. Auf Grund der unterschiedlichen Eluationsreihenfolge läßt sich also durch zwei Chromatogramme eine klare Unterscheidung zwischen Mono- und Dicarbonsäuren treffen.

Substanz	Stationäre Phase: Apiezonfett 200°	Apiezonfett 225°	Polyester 225°
Methylester der Capronsäure	-	0,178	0,311
Bernsteinsäure	0,198	0,250	1,71
Önanthsäure	-	0,272	0,418
Glutarsäure	0,334	0,370	2,36
Caprylsäure	0,386	0,425	0,575
Adipinsäure	0,548	0,587	3,08
Pelargonsäure	0,623	0,646	0,750
Pimelinsäure	0,885	0,914	4,38
Caprinsäure	1,0	1,0	1,0
Azelainsäure	2,30	2,17	7,58
Laurinsäure	2,55	2,35	1,77
Sebacinsäure	3,65	3,32	9,95
Myristinsäure	6,40	5,43	3,31

Tab. 5. Relative Retentionsvolumina aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuremethylester

Die graphische Darstellung des Logarithmus des relativen Retentionsvolumens gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome (Abb.6) gibt für beide Phasen für Mono- und Dicarbonsäureester eine lineare Abhängigkeit. Die Kurven sind mit sehr guter Näherung als parallel zu betrachten, d.h., die Änderung des Logarithmus des relativen Retentionsvolumens mit einer CH_2-Gruppe ist konstant. Für die Steigung der Geraden ist nach JAMES (52) die Stärke der unpolaren Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und Kohlenstoffkette der Carbonsäure verantwortlich. Diese Kräfte sind beim Apiezonfett stärker.

Zur quantitativen Auswertung der Chromatogramme wurde die Verhältnismethode benutzt. Sie beruht auf der Annahme, daß die Bandenfläche nur von der Substanzmenge abhängig ist. Bei chemisch ähnlichen Verbindungen, etwa den Gliedern einer homologen Reihe, trifft sie in erster Näherung zu, wenn man ein Trägergas hoher Wärmeleitfähigkeit benutzt.

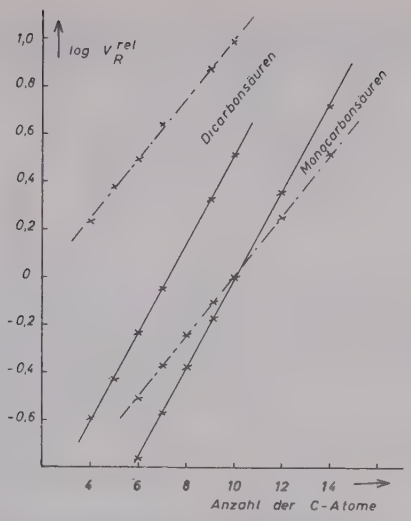


Abb. 6. Abhängigkeit des Logarithmus des relativen Retentionsvolumens einiger Mono- und Dicarbonsäureester von der Anzahl der C-Atome. (Bezugssubstanz: Caprinsäuremethylester, T:225°, gestrichelte Linie: Polyester, ausgezogene Linie: Apiezonfett)

Zur Ermittlung des Prozentgehaltes einer Komponente in einer Mischung wird die Bandenfläche mit einem Planimeter bestimmt und zu der Gesamtfläche der Peaks in Beziehung gesetzt. RIEMENSCHNEIDER und Mitarbeiter erhielten befriedigende Ergebnisse bei der Analyse bekannter Testmischungen und beim Vergleich mit der UV-spektroskopischen Methode (54).

2. Fettsäuren eines technischen Talllöldestillates

Bei der untersuchten Fettsäurefraktion handelt es sich um ein Destillat aus amerikanischem Rohtallöl. Neben etwa gleichen Mengen Öl- und Linolsäure enthält das Gemisch nur geringe Mengen Palmitinsäure und Spuren höherer Fettsäuren (Abb. 7). Der Peak hinter der Linolsäure konnte nicht identifiziert werden. Die gleiche Säure befindet sich in höherer Konzentration im Vorlauf. Die Anreicherung im Vorlauf zeigt, daß der Siedepunkt der Säure niedriger sein muß als der von Öl- und Linolsäure. Nach NORRIS

und TERRY (55) nehmen die Siedepunkte der C_{18}-Fettsäuren mit steigender Anzahl von Doppelbindungen ab. Die Retentionsvolumina auf der Polyester-

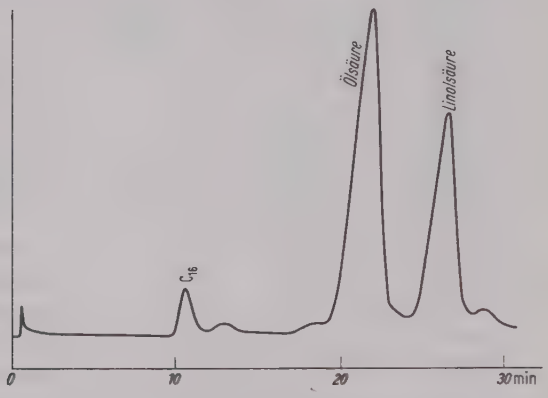


Abb. 7. Technisches Talläldestillat
(Polyester, 225°, 50 ml He/min)

säule nehmen jedoch mit der Anzahl der Doppelbindungen zu. Da eine hydrierte Probe neben Spuren von Palmitinsäure nur Stearinsäure enthält, kann angenommen werden, daß es sich bei der unbekannten Verbindung um ein Isomeres der Linolensäure handelt. Durch Ausmessen der Kurvenfläche ergibt sich folgende Verteilung:

3,5% Palmitinsäure
56 % Ölsäure
37 % Linolsäure
2 % dreifach unges. C_{18}-Säure

3. Fettsäuren aus frischem Kiefernholz

Die aus frischem Kiefernholz gewonnenen Fettsäuren wurden zum Vergleich auf der Polyestersäule untersucht. Da die Zusammensetzung der Fettsäuren von verschiedenen Faktoren abhängt, kann dieser Vergleich nur mit Vorsicht angestellt werden. Aus dem Chromatogramm ergibt sich folgende Zusammensetzung:

ca. 1 % C_{16}-Fettsäuren
32,4% Ölsäure
44,3% Linolsäure
14,5% dreifach unges. C_{18}-Fettsäure
ca. 1 % Linolensäure
5,5% höhere Fettsäuren

Gegenüber der untersuchten Tallölfettsäure fällt der höhere Gehalt an Linolsäure auf. Die im Tallöl festgestellte unbekannte C_{18}-Säure ist auch in frischem Kiefernholz vorhanden. Geringe Mengen an Linolensäure scheinen ebenfalls vorzuliegen. Niedrige Fettsäuren, wie sie im Tallölvorlauf vorkommen, konnten nicht nachgewiesen werden.

4. Fettsäuren aus Tallölvorlauf

Der bei der technischen Talläldestillation anfallende Vorlauf enthält ebenfalls bereits beträchtliche Mengen Fettsäure. Zur Untersuchung wurden unverseifbare Anteile und Phenole abgetrennt und die Säuren in ihre Methylester überführt. Durch Vakuumdestillation wurden die Ester in vier Fraktionen aufgetrennt.

Fraktion	Menge	%	Siedebereich	Druck
1	1,0 g	0,45	55-65°	2 mm
2	5,5 g	2,27	-100°	2 mm
3	120 g	49,6	-165°	2 mm
4	85,5 g	35,4	-170°	2 mm
Rückstand	25 g	10,3		

Der weite Siedebereich zeigt schon, daß bei den Vorlauffettsäuren mit einer Vielzahl von Verbindungen gerechnet werden muß.
Die erste Fraktion ist nur ein Vorlauf und enthält in der Hauptsache Capryl- und Pelargonsäure neben geringen Mengen Caprinsäure und ungesättigten Säuren. Eine Probe dieser Fraktion wurde in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert (Abb. 8). Neben den oben genannten Säuren ist jetzt nur noch eine unbekannte Substanz vorhanden. Im Zusammenhang mit der Untersuchung einer ungesättigten Verbindung in der zweiten Fraktion stellte sich heraus, daß es sich hierbei um Benzoesäure handelt.

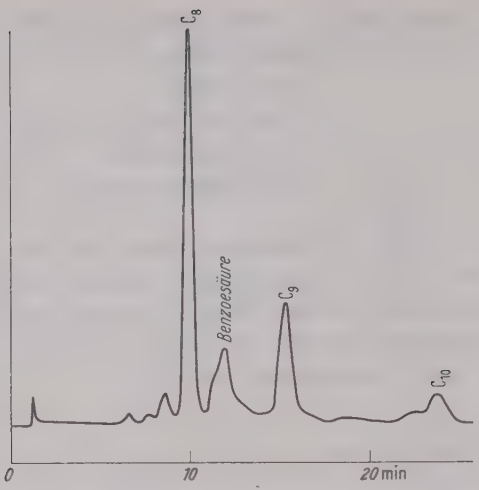


Abb. 8. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 1 (hydriert). (Apiezonfett, 200°, 50 ml He/min)

Der Siedebereich von 65 - 100° bei nur geringem Destillatanfall ließ für die zweite Fraktion eine größere Anzahl an Substanzen erwarten. Die Fraktion wurde zunächst auf einer Polyesterharzsäule untersucht (Abb. 9).

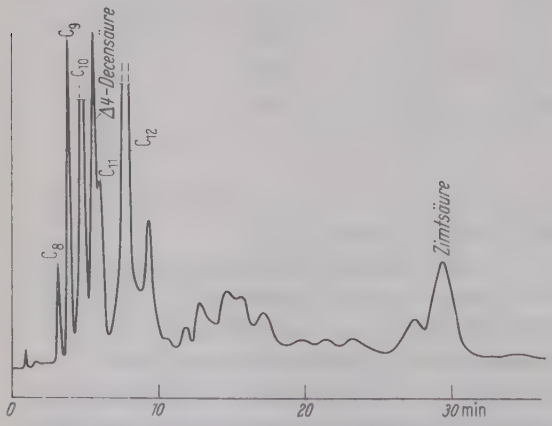


Abb. 9. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 2 (Polyester, 225°, 50 ml He/min)

Anm.: Der waagerechte Strich im Chromatogramm bezeichnet hier und in allen weiteren Fällen die Halbwertshöhe der Peaks.

An Hand eines Vergleichschromatogramms konnten die gesättigten Fettsäuren von C_8 - C_{12} identifiziert werden. Hauptbestandteile sind Caprin- und Laurinsäure, daneben etwa 15 andere Verbindungen, zum Teil nur in Spuren. Eine Probe der Fraktion wurde wieder hydriert (Abb. 10). Es zeigt sich,

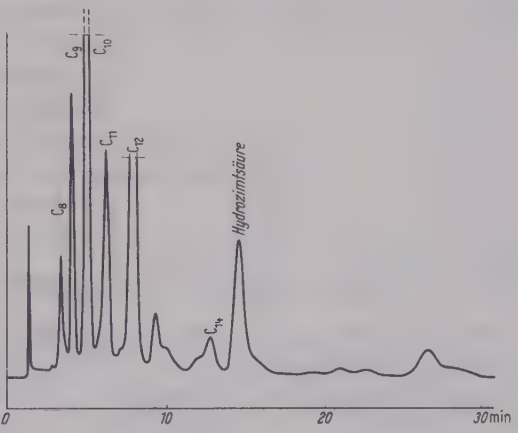


Abb. 10. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 2 (hydriert) (Polyester, 225°, 50 ml He/min)

daß verschiedene ungesättigte Säuren vorhanden sind, aber nur zwei in größeren Mengen. Die eine konnte nach ihrer Lage sofort als ungesättigte C_{10}-Säure angesprochen werden. Bei der zweiten hätte man mit einer ungesättigten Dicarbonsäure rechnen können. Zur Überprüfung wurde Fraktion 2 und die hydrierte Probe auf einer Apiezonfettsäule untersucht (Abb. 11). Die Fettsäuren von C_8 - C_{12} lassen sich wieder durch Vergleich festlegen. Vor der Caprinsäure, nur knapp von ihr getrennt, sitzt die ungesättigte C_{10}-Fettsäure. Die zweite ungesättigte Verbindung bildet den Peak zwischen der C_{11}- und C_{12}-Fettsäure. Es kann sich hierbei also nicht um eine ungesättigte Dicarbonsäure handeln, diese müßte nach dem Testchromatogramm bereits vor der Caprinsäure erscheinen. Die hydrierte Probe zeigt wieder einen beträchtlichen Anstieg des Caprinsäuregehalts. Die hydrierte Form der unbekannten Verbindung sitzt an der vorderen Flanke der Caprinsäure, wegen des großen Überschusses wird sie nicht deutlich getrennt. Abweichend von dem Verhalten aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren erscheint die hydrierte Form der Substanz auch auf der Apiezonfettsäule vor der ungesättigten.

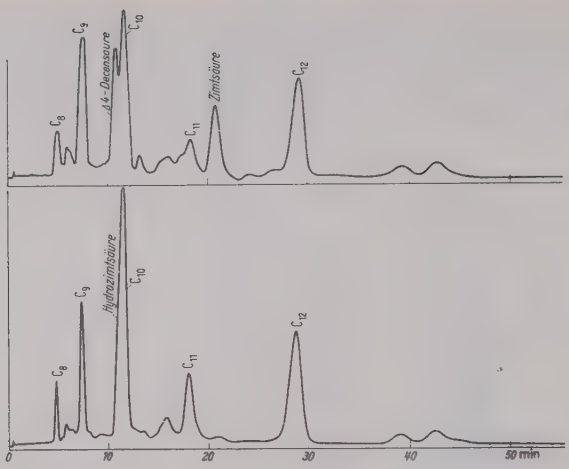


Abb. 11. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 2 und Fraktion 2 (hydriert)
(Apiezonfett, 200°, 50 ml He/min)

Zur weiteren Untersuchung wurde eine Probe der Fraktion auf eine präparative Apiezonfettsäule gegeben und die unbekannte Verbindung getrennt aufgefangen. Der ungesättigte Ester wurde ozonisiert und das Ozonid mit alkalischem Silberoxyd gespalten (56). Die durch die Spaltung entstandenen Säuren wurden wieder verestert und erneut untersucht. Als Spaltprodukt wurde nur eine Substanz gefunden, deren Retentionsvolumen auf beiden Säulen etwas größer ist, als das der Bernsteinsäure.

Wie die Anwesenheit der im Tallölvorlauf gefundenen Phenole zeigt, kann auch mit dem Vorkommen aromatischer Säuren gercchnet werden. An Hand der Siedepunkte der Methylester einiger einfacher aromatischer Säuren (Tab.6) könnte es sich bei dem Spaltprodukt um Benzoesäure handeln. Ein Vergleichschromatogramm auf beiden Säulen bestätigte diese Vermutung. Aus der Tabelle ist weiterhin zu entnehmen, daß der Siedepunkt des trans-Zimtsäureesters höher ist als der des ß-Phenylpropionsäureesters. Es ist also zu erwarten, daß Hydrozimtsäureester auf einer Apiezonfettsäule vor dem Zimtsäureester austritt. Das gleiche Verhalten zeigt auch die unbekannte Verbindung im Vorlauf.
Ein Vergleich mit reinem trans-Zimtsäure- und Hydrozimtsäureester brachte den Nachweis, daß es sich bei der unbekannten Verbindung um trans-Zimt-

säureester handelt.

Säure	Kp (°C)
Benzoesäure	199
o-Toluylsäure	210
m-Toluylsäure	215
p-Toluylsäure	217
Phenylessigsäure	220
α-Phenylpropionsäure	221
ß-Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure)	236
trans-Zimtsäure	258
(Bernsteinsäure	195)

Tab. 6. Siedepunkte der Methylester aromatischer Säuren

Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der ungesättigten C_{10}-Fettsäure mußte zunächst eine etwas größere Menge der niedrig siedenden Säuren gewonnen werden. Zur Abtrennung der Phenole wurde der gesamte saure Anteil mit Methanol/H_2SO_4 erhitzt, und anschließend mit verdünnter Lauge von den gebildeten Estern abgetrennt. Auf diese Weise konnten in der Säurefraktion noch Capron- und Önanthsäure nachgewiesen werden, die bei der ersten Aufarbeitung infolge ihrer guten Wasserlöslichkeit verlorengegangen waren. Durch Destillation konnte die ungesättigte C_{10}-Säure in einer Fraktion zu etwa 30% neben Caprinsäure angereichert werden. Eine Hydrierung dieser Fraktion ergab fast reine Caprinsäure. Eine Probe der Fraktion wurde nach dem bereits erwähnten Verfahren ozonisiert. Die entstandenen Ester wurden auf der Polyestersäule untersucht. Als Spaltprodukte konnten Capronsäure und Bernsteinsäure identifiziert werden. Damit ergibt sich für die ungesättigte Verbindung die Struktur einer Δ4-Decensäure.

Die Hauptbestandteile der dritten Fraktion (Abb. 12) sind Palmitinsäure und ungesättigte C_{18}-Fettsäuren. In geringer Menge sind Myristinsäure und wahrscheinlich Pentadecansäure vorhanden. Eine weitere gesättigte Carbonsäure konnte noch nicht identifiziert werden. Ihr benachbart liegt eine ungesättigte C_{16}-Fettsäure.

Durch Ausmessen der Fläche unter den Kurven konnte die quantitative Verteilung der Säuren angenähert ermittelt werden (Tab. 7).

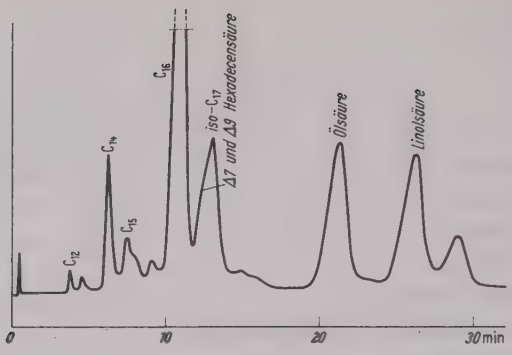


Abb. 12. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 3
(Polyester, 225°, 50 ml He/min)

Ein Teil der Fraktion 3 wurde anschließend in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Das Chromatogramm zeigt jetzt nur noch die entsprechenden gesättigten Carbonsäuren (Abb. 13).

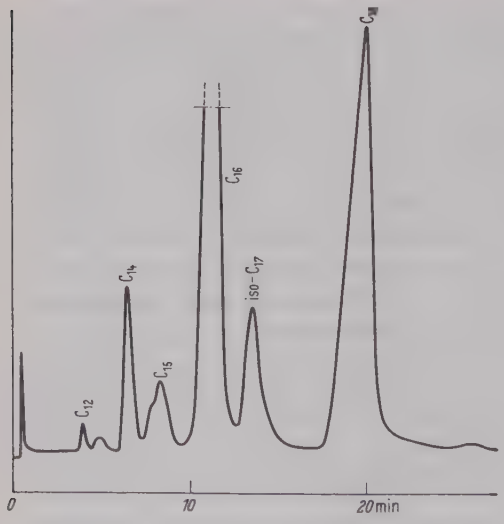


Abb. 13. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 3 (hydriert)
(Polyester, 225°, 50 ml He/min)

Die quantitative Zusammensetzung der Fraktion nach der Hydrierung ist der Tabelle 7 zu entnehmen.

Säure	Frakt. 3 (%)	Frakt. 3, hydriert (%)
Myristinsäure	4,5	5,3
Pentadecansäure	ca. 1,0	4,0
Palmitinsäure	32,0	39,5
unges. C_{16}-säure	16,0	-
unbek. gesätt. Säure		9,5
Stearinsäure	-	39,5
Ölsäure	16,0	-
Linolsäure	17,0	-
3-fach unges. C_{18}-Säure	6,0	-

Tab. 7. Quantitative Zusammensetzung von Fraktion 3

Vergleicht man die vorher ermittelte Menge der ungesättigten C_{18}-Säuren mit dem Gehalt an Stearinsäure, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Wendet man diesen Vergleich auf die anderen Fettsäuren an, so kann man den Anteil der ungesättigten Fettsäuren errechnen:

0,8% unges. C_{14}-Säure
3,0% unges. C_{15}-Säure
7,5% unges. C_{16}-Säure

Um festzustellen, ob es sich bei der unbekannten Säure um eine Dicarbonsäure handelt, wurde die hydrierte Fraktion 3 bei 320° auf einer Apiezonfettsäule untersucht. Die Trennung höherer Fettsäuren ist auf diesem Material nicht vollständig. Die unbekannte Säure wird von der Palmitinsäure nicht getrennt, macht sich aber doch deutlich durch einen Wendepunkt an der absteigenden Flanke der Palmitinsäure bemerkbar. Da ihre Lage gegenüber dem Chromatogramm auf der Polyestersäule unverändert ist, kann es sich nicht um eine Dicarbonsäure handeln. Nach ihrem Retentionsvolumen könnte es eine verzweigte C_{17}-Fettsäure sein (Tab. 8). In einem Tallöl aus Pinus radiata ist bereits früher eine 14-Methylpalmitinsäure gefunden worden (22).
Zur Untersuchung der unbekannten Verbindungen wurde Fraktion 3 durch fraktionierte Destillation weiter aufgetrennt. Die ungesättigte C_{16}-

Säure und die unbekannte gesättigte Säure konnten neben Palmitinsäure angereichert werden.

Säure	V_R^{rel}
Caprylsäure	0,16
Pelargonsäure	0,21
Caprinsäure	0,27
Laurinsäure	0,55
Myristinsäure	1,0
Pentadecansäure	1,30
Palmitinsäure	1,87
unbek. Säure	2,22
Heptadecansäure (berechnet)	2,56
Stearinsäure	3,54

Tab. 8. Retentionsvolumina einiger gesättigter Fettsäureester auf Apiezonfett bei 320° (bezogen auf Myristinsäureester)

Zur Untersuchung der ungesättigten Säure wurde ein Teil der Probe zunächst hydriert. Das Chromatogramm zeigte fast reine Palmitinsäure. Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung wurde ein weiterer Teil der Probe ozonisiert und wie bereits beschrieben aufgearbeitet. Die Untersuchung der Spaltprodukte im Fraktometer ergab in der Hauptsache Önanth-, Pelargon-, Pimelin- und Azelainsäure. In geringen Mengen sind daneben die Fettsäuren mit 6, 8, 10 und 11 C-Atomen und die Dicarbonsäuren mit 5, 6, 8 und 10 C-Atomen vorhanden. In der ungesättigten Säure liegt also ein Gemisch isomerer Hexadecensäuren vor. Hauptbestandteile sind Δ7- und Δ9-Hexadecensäure.

Die durch Destillation erhaltene Fraktion von Palmitinsäure und der unbekannten gesättigten Säure wurde aus Äthanol umkristallisiert. Dadurch wurde die unbekannte Säure in der Mutterlauge weiter angereichert. Das Chromatogramm zeigt die unbekannte Säure neben Palmitinsäure und Spuren einer weiteren Substanz. Nach dem Retentionsvolumen auf der Apiezonfett- und der Polyestersäule (Tab. 8 und Abb. 13) könnte es sich um eine verzweigte Carbonsäure handeln.

Die Identifizierung verzweigter Fettsäuren, die Lokalisierung der Verzweigungsstelle, bereitet große Schwierigkeiten. Die Heranziehung physikalischer Messungen, z.B. des Schmelzpunktes, der optischen Drehung, des

Röntgen- oder IR-Spektrums gibt nur in einigen Fällen Auskunft über die Lage der Verzweigung. Für eine genaue Analyse bedarf es in den meisten Fällen eines schrittweisen Abbaues der Säure bis zur Verzweigungsstelle oder einer oxydativen Spaltung am tertiären C-Atom. Die Spaltung am tertiären C-Atom liefert jedoch auch nur in geringer Ausbeute eindeutige Oxydationsprodukte. Nach MURRAY (57) gelingt ein systematischer Abbau von normalen und verzweigten Fettsäuren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton. Oxydiert man eine normale Fettsäure, so erhält man eine homologe Reihe der Fettsäuren mit abnehmender Kohlenstoffzahl. Bei der Oxydation einer verzweigten Fettsäure erhält man eine homologe Reihe verzweigter Säuren, bis der Abbau die Seitenkette erreicht hat. Dann entsteht ein Keton und beim weitergehenden Abbau eine Reihe normaler Fettsäuren. Oxydiert man 10-Methylstearinsäure, so erhält man die Reihe der verzweigten Säuren von C_{18} - C_{11}, ein C_{10}-Keton (Dekanon-2) und die Fettsäuren von C_9 abwärts:

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H(CH_2)_8COOH$$

$$\downarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H(CH_2)_nCOOH \qquad (n = 7, 6, 5 \text{ usw.})$$

$$\downarrow$$

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}O$$

$$\downarrow$$

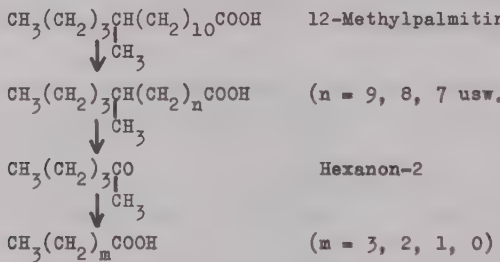
$$CH_3(CH_2)_mCOOH \qquad (m = 7, 6, 5 \text{ usw.})$$

Das Keton kann von der Mischung der Säuren abgetrennt werden. Die Oxydationsprodukte werden gaschromatographisch untersucht.

Zur Analyse der Säuren werden diese mit Diazomethan in die Ester umgewandelt. Da die Oxydationsprodukte in einem sehr weiten Siedebereich liegen, ist es schwierig, eine geeignete Arbeitstemperatur zu finden. Die eleganteste Lösung ist, die Kolonne während der Trennung kontinuierlich aufzuheizen. Leider ließ sich das mit unserem Gerät nicht durchführen.

Die aus Fraktion 3 abgetrennte Probe wurde in der angeführten Art oxydiert. Nach Abtrennung der neutralen Bestandteile wurden die Säuren verestert. Um einen Überblick über die Natur der Oxydationsprodukte zu erhalten, wurden die Ester zunächst bei 200° untersucht. Bei dieser Temperatur geht Palmitinsäureester auf einer Polyestersäule in ca. 25 min über, die niedrigen Ester erscheinen allerdings in sehr kurzen Abständen. Um diese

besser zu trennen, wurde ein zweites Chromatogramm bei 150° gemacht. Das Ausgangsprodukt bestand aus einer Mischung von Palmitinsäure und der unbekannten Säure neben Spuren einer weiteren unbekannten Substanz. Die anwesende Palmitinsäure stört nicht. Die bei der Oxydation daraus entstehende homologe Reihe der Fettsäuren erleichtert die Identifizierung der verzweigten Fettsäuren. Die verzweigten Fettsäuren erscheinen stets vor den normalen Fettsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl. Diejenige normale Fettsäure, die nicht mehr von einer verzweigten Säure begleitet ist, gibt die Verzweigungsstelle an. Nach dem Chromatogramm sind alle Fettsäuren bis hinunter zur C_7-Säure von einer verzweigten begleitet. Danach müßte die Verzweigung am C_{12} sitzen. Für die Verbindung ergäbe sich also die Konstitution einer 12-Methylpalmitinsäure.



Zur Identifizierung des zu erwartenden Methyl-butylketons wurde ein Testchromatogramm der entsprechenden Verbindungen hergestellt. Methyl-butylketon war nicht vorrätig, doch kann sein Retentionsvolumen aus einer graphischen Darstellung entnommen werden. Auf einer Apiezonfettsäule hat es bei 100° eine Retentionszeit von 6,3 min (Tab. 9).

	Kp	V_R(min)	V_R^{rel}
Aceton	56	0,6	1
Butanon-2	80	1,4	2,34
Pentanon-2	103	2,85	4,75
Hexanon-2	127	6,3	10,5
Heptanon-2	150	13,8	23,0

Tab. 9. Retentionsvolumina von Methylketonen an Apiezon L bei 100°, Strömungsgeschwindigkeit: 55 ml He/min, Druck: 1,3 atü

Bei der Untersuchung der neutralen Oxydationsprodukte konnte das Methylbutylketon nicht nachgewiesen werden. Nach dem Chromatogramm sind neben Aceton zwei Substanzen vorhanden. Die erste, in kleiner Menge, hat eine Retentionszeit von 3,5 min, die zweite hat ihr Maximum nach 9,4 min. Da sie nur in sehr geringer Menge vorhanden waren, konnten sie nicht identifiziert werden. Die Identität der verzweigten Fettsäuren ist also nicht sichergestellt.

Die vierte Fraktion ist ziemlich einheitlich und entspricht in ihrer Zusammensetzung der Tallölfettsäure des Handels. Neben Spuren von Palmitinsäure enthält sie nur Ölsäure, Linolsäure und die ebenfalls bereits in Fraktion 3 festgestellte dreifach ungesättigte C_{18}-Fettsäure (Abb. 14). Durch Flächenmessung wurde folgende Verteilung ermittelt:

44% Ölsäure
43% Linolsäure
12% dreifach unges. C_{18}-Säure

Die Hydrierung von Fraktion 4 ergibt praktisch reinen Stearinsäuremethylester.

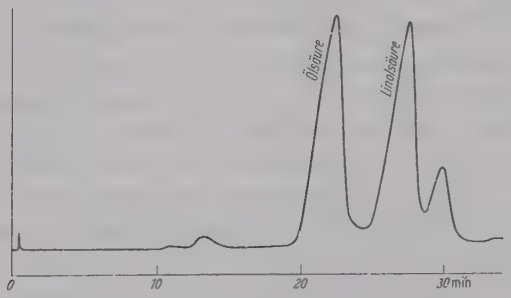


Abb. 14. Fettsäuren aus Vorlauf, Fraktion 4
(Polyester, 225°, 50 ml He/min)

Fraktion 3 und 4 stellen mit dem Destillationsrückstand etwa 95% der Säuren des Vorlaufs dar. Nimmt man für den Rückstand die gleiche Zusammensetzung wie in Fraktion 4 an, so ergibt sich für die Vorlauffettsäuren folgende Verteilung:

2,2% Myristinsäure
0,4% unges. C_{14}-Säure
0,5% Pentadecansäure

1,5% unges. C_{15}-Säure
16,0% Palmitinsäure
3,5% Hexadecensäure
5,0% verzw. C_{17}-Säure
28,0% Ölsäure
28,0% Linolsäure
8,5% dreifach unges. C_{18}-Säure

5. Fettsäuren aus Sulfatpech

Weitere Fettsäuren finden sich, zum größten Teil verestert, im Sulfatpech. Zu ihrer Gewinnung muß das Pech unter kräftigen Bedingungen verseift werden. Aus der Seifenlösung werden die neutralen Anteile mit Benzol abgetrennt und die Säuren mit Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Zur Abtrennung von Harzsäuren und Phenolen verestert man die Fettsäuren mit Methanol/H_2SO_4. Die Harzsäuren werden unter diesen Bedingungen nicht verestert und können zusammen mit den Phenolen durch Alkali abgetrennt werden. Die Fettsäureester wurden durch Destillation gereinigt. Dabei gingen nur etwa 50% der Ester über. Sie wurden in drei Fraktionen aufgefangen, die später gaschromatographisch untersucht werden sollen.

Mit reinen Testsubstanzen wurde zunächst ein Chromatogramm der gesättigten geradzahligen Fettsäureester von C_{16} - C_{24} an einer Polyestersäule aufgenommen. Die maximale Arbeitstemperatur der Säule von 230° erwies sich für den Lignocerinsäureester als zu niedrig. Man erhält dadurch einen asymmetrischen Peak,und die Lage des Maximums wird stark konzentrationsabhängig. Trägt man den Logarithmus des nach der Lage des Maximums bestimmten relativen Retentionsvolumens gegen die Anzahl der C-Atome auf, so entfernt sich der Punkt des Lignocerinsäureesters von der theoretischen Geraden. Zu einer befriedigenden graphischen Darstellung kommt man, wenn man für die Bestimmung des Retentionsvolumens in diesen Fällen den Beginn des Anstieges wählt (Abb. 15 u. 16).
Apiezonfettsäulen, die mittels Zusatzheizung bis auf 350° erhitzt werden können, sind für die Trennung der langkettigen Fettsäureester nicht geeignet. Von den aus dem Sulfatpech gewonnenen Fettsäureestern wurden 100 g bei 0,1 mmHg über eine kurze Kolonne destilliert und in drei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion 1	30 g
Fraktion 2	12 g
Fraktion 3	7 g

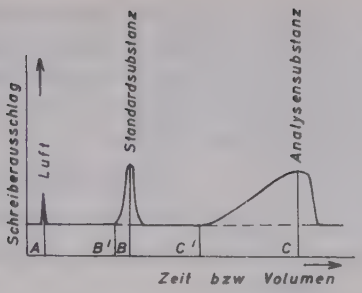


Abb. 15. Schema eines Chromatogrammes bei zu niedriger Arbeitstemperatur

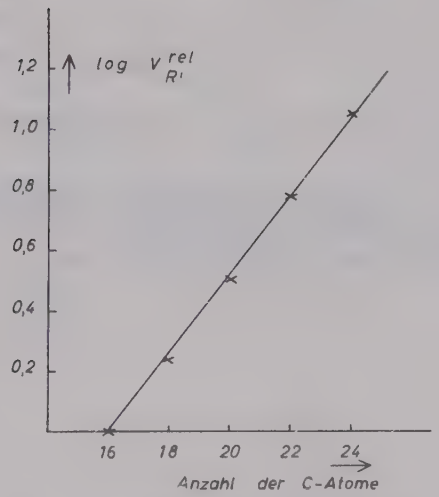


Abb. 16. Abhängigkeit des Logarithmus des rel. Retentionsvolumens einiger höherer Fettsäureester von der Anzahl der C-Atome. (Bezugssubstanz: Palmitinsäuremethylester, T: 230°, Polyester)

Nur knapp 50% der Ester gingen über. Der Rückstand ist eine schwarzbraune, pechartige Masse. Wahrscheinlich enthält er polymerisierte Fettsäuren und Oxysäuren. Eine Prüfung auf Hydroxylgruppen ergab in der Ausgangssubstanz eine OH-Zahl von 22.

Die Fettsäure des Sulfatpechs enthält als Hauptbestandteile Öl- und Linolsäure. Da die Trennung der höheren gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sehr unvollständig ist, läßt sich nur eine angenäherte quantitative Zusammensetzung ermitteln. Die erste Fraktion enthält etwa 10% C_{16}-Säuren, 70% C_{18}-Säuren und 20% C_{20}-Säuren.

In der zweiten Fraktion ergibt sich eine ähnliche Verteilung (Abb. 17). Indessen ist der Anteil der höheren Fettsäuren größer. Nach der Hydrierung erhält man ein Gemisch aus Stearinsäure, Arachinsäure und Behen-

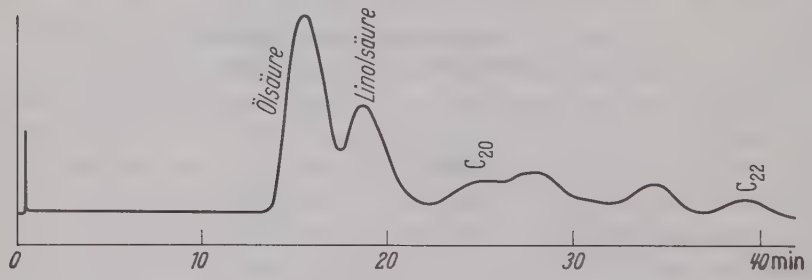


Abb. 17. Fettsäuren aus Sulfatpech, Fraktion 2
(Polyester, 230°, 50 ml He/min)

säure (Abb. 18).

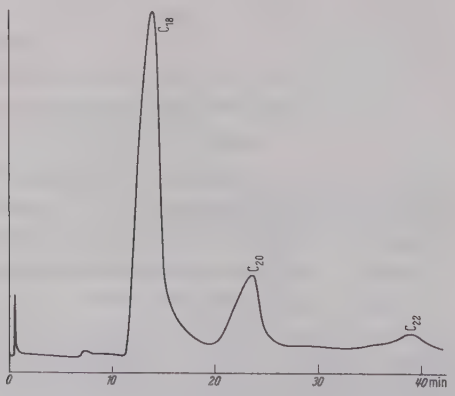


Abb. 18. Fettsäuren aus Sulfatpech,
Fraktion 2 (hydriert)
(Polyester, 230°, 50 ml He/min)

Aus der dritten Fraktion schieden sich nach einigem Stehen Kristalle der gesättigten Fettsäureester ab. Durch Abpressen auf Ton konnten weiße, fettige Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 68-69° erhalten werden. Nach dem Chromatogramm handelt es sich um ein Gemisch aus Behen- und Lignocerinsäuremethylester. Die Tabelle 10 gibt eine angenäherte Verteilung der destillierbaren Fettsäuren des Pechs.

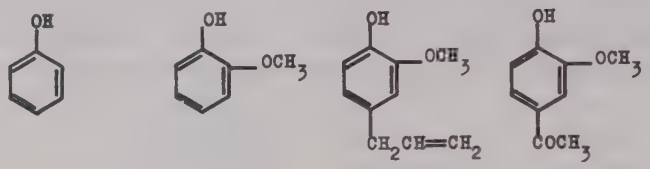
C_{16}-Fettsäuren		5,5%
C_{18}-Fettsäuren		68,0%
Ölsäure	40,0%	
Linolsäure	25,5%	
dreifach unges. C_{18}-Säure	3,5%	
C_{20}-Fettsäuren		21,5%
C_{22}-Fettsäuren		2,0%
C_{24}-Fettsäuren		1,0%

Tab. 10. Zusammensetzung der Fettsäuren aus Sulfatpech

Auffällig ist das Vorliegen von C_{16}-Säuren im Pech. Auch die C_{18}-Säuren sollten hier nicht mehr zu finden sein. Die niedrige Säurezahl des Pechs zeigt, daß nur ein geringer Teil der Säuren in freier Form vorliegt. Die Hauptmenge ist mit Sterinen oder anderen Alkoholen verestert und dann nicht mehr destillierbar.

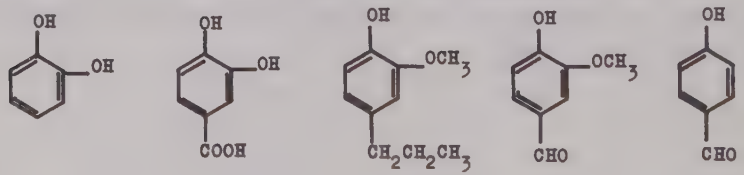
C. Die Phenole des Tallöls

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, konnten im Tallöl, besonders in dem bei der Destillation anfallenden Vorlauf, einige Phenole gefunden werden. Nach BERGSTRÖM (58) waren dies Phenol (I), Guajakol (II), Eugenol (III) und Acetovanillon (IV).



I II III IV

Bei den Verbindungen II - IV wird deutlich, daß es sich um Abbauprodukte des Lignins handeln wird. Die zur Strukturaufklärung des Lignins durchgeführten Abbauversuche führten im Falle des Nadelholzlignins fast ausschließlich zu Guajacylbausteinen. Die Alkalischmelze führte zu Brenzkatechin (V), Protokatechusäure (VI) und n-Propylguajakol (VII). Auch bei der Zinkstaubdestillation erhält man n-Propylguajakol. Die vorsichtige Oxydation mit Nitrobenzol und Alkali führt in einer Ausbeute von 25% zum Vanillin (VIII).

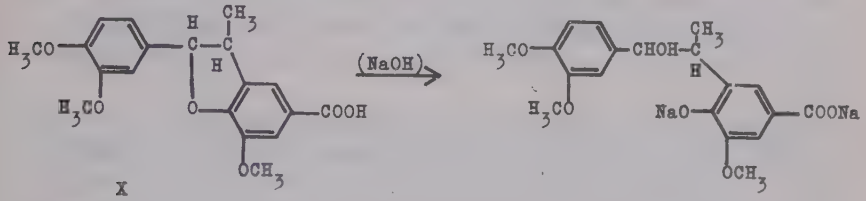


V VI VII VIII IX

In kleinen Mengen konnten de STEVENS und NORD (59) bei der Nitrobenzoloxydation einiger Lignine p-Oxybenzaldehyd (IX) nachweisen.
Ein Abbau des Lignins tritt auch bereits bei kurzer Behandlung von pflanzlichem Material mit heißer Lauge ein. Unter den Bedingungen des Alkaliaufschlusses muß also mit einer Hydrolyse des Lignins gerechnet werden. Schon frühzeitig war erkannt worden, daß es sich bei den alkalilöslichen Ligninsäuren um Phenolate handelt.

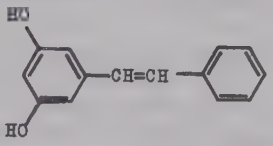
Die Bildung von phenolischen Gruppen bei der Alkalibehandlung ergibt sich einmal aus der Abnahme des Methoxylgehaltes. Da natives Lignin aus Nadelhölzern im Durchschnitt 16 - 17% Methoxylgruppen enthält, im Alkalilignin

aber nur ca. 13,5% gefunden werden, kann man annehmen, daß der bei der Zellstoffkochung gebildete Methylalkohol durch Abspaltung von Methoxylgruppen entsteht. Die im Abdampf auftretende Menge an Methanol von etwa 0,7% des Holzes entspricht ungefähr dem Absinken des Methoxylgehaltes um 2,5 - 3%. Weiterhin können nach der Ansicht von FREUDENBERG phenolische Gruppen durch Spaltung von Pyran- oder Furanringen entstehen (60). Bei der Verwendung der Erdtman'schen Säure (X) als Ligninmodell konnte die Entstehung einer phenolischen Gruppe durch Spaltung des Furanringes nachgewiesen werden.



X

Neben den oben erwähnten leicht flüchtigen Phenolen müßten im Tallöl auch die Phenole aus dem Kernholz der Kiefer zu finden sein: Pinosylvin (XI) und Pinosylvinmonomethyläther.



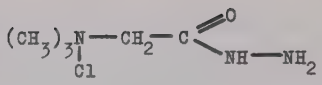
XI

1. Phenole aus Tallölvorlauf

Zur Gewinnung der Phenole wurde Vorlauf mit KOH verseift. Die neutralen Anteile wurden mit Äther extrahiert. Die Säuren lassen sich durch Extraktion mit Sodalösung gewinnen. Durch anschließende Extraktion mit 7%iger KOH erhält man die Phenole:

216 g neutrale Bestandteile	(43%)
250 g Säuren	(50%)
10,5 g Phenole	(2,1%)

Die Trennung der Phenole von den Säuren ist nicht vollständig. Die Phenolfraktion enthält noch geringe Mengen an Säure. Zur Abtrennung von dem zu erwartenden Acetovanillon wurden die Phenole mit Girard-Reagenz behandelt (Trimethylaminoessigsäurehydrazid-Hydrochlorid) (XII).



XII

Es reagiert mit Ketonen unter Bildung wasserlöslicher Hydrazone, die so von den wasserunlöslichen Begleitsubstanzen abgetrennt werden können (61). Hierdurch wurden 1,9 g Phenolketon erhalten. 8,2 g ketonfreier Phenole blieben zurück. Aus den Phenolketonen schieden sich nach einigem Stehen Kristalle ab. Sie wurden abgepreßt und aus Methanol/Wasser und aus reinem Wasser umkristallisiert: weiße Kristalle Fp: 115°. An Hand des Mischschmelzpunktes mit Acetovanillon und durch Papierchromatographie mit Butanol:Eisessig:Wasser (4:1:5) konnten sie als solches identifiziert werden.

Der flüssige Anteil der Phenolketone wurde papierchromatographisch untersucht. Es zeigte sich, daß er in der Hauptsache ebenfalls Acetovanillon enthält. Neben zwei Substanzen, die im UV-Licht eine gelbe bzw. blaue Fluoreszenz zeigen, konnte durch Besprühen mit diazotiertem Benzidin eine weitere phenolische Verbindung angezeigt werden (Abb. 19). Zum Vergleich wurden Acetovanillon aus Vorlauf und synthetisches Acetovanillon aufgetragen. Sie zeigten im R_f-Wert und in der Farbtönung mit Benzidin völlige Übereinstimmung.

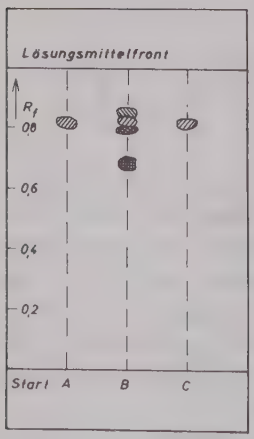


Abb. 19. Papierchromatographische Bestimmung der sauren Ketone. (Butanol:Eisessig:Wasser,4:1:5) Nachweis mit diazotiertem Benzidin.

A. Acetovanillon (synthetisch)
B. Saure Ketone (flüss. Anteil)
C. Acetovanillon aus Vorlauf

im UV-Licht gelb
im UV-Licht blau
mit Benzidin gelbbraun
mit Benzidin braun

Zur Untersuchung der Phenole wurden diese zunächst über eine kurze Kolonne destilliert. Bei 10 mm gingen etwa 60% bis zu einer Temperatur von

175° über. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer dunkelbraunen Paste. Auf gleichem Wege wurde nun eine etwas größere Menge der Phenole hergestellt. Nach Abtrennung der Phenolketone blieben 31,5 g Phenole zurück (aus 2 kg Vorlauf). Sie wurden bei 10 mm über eine 30 cm Füllkörperkolonne destilliert und in vier Fraktionen aufgefangen.

	Menge (g)		Kp 10 mm
Fraktion 1	1,4	(4,5%)	94 - 104°
Fraktion 2	12,0	(38,1%)	- 145°
Fraktion 3	3,1	(9,8%)	- 160°
Fraktion 4	2,6	(8,3%)	- 175°
Rückstand	11,1		

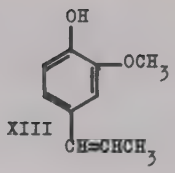
Aus Fraktion 4 schieden sich nach einigem Stehen weiße fettige Kristallplättchen aus. Sie wurden aus verdünntem Methanol umkristallisiert, Fp 62°. Sie geben weder mit diazotierten Benzidin noch mit Gibb'schem Reagenz (2,6-Dibromchinonchlorimid) eine Phenolreaktion. Von dem Produkt wurde die Säurezahl bestimmt. Sie ergab einen Wert von 216. Nach Schmelzpunkt und Säurezahl handelt es sich um Palmitinsäure (Fp: 63°; SZ: 218,8). Ein Mischschmelzpunkt mit reiner Palmitinsäure gab keine Depression. Die Fraktionen 1 - 3 gaben eine starke Phenolreaktion mit Gibb'schem Reagenz.

Die papierchromatographische Trennung der Phenole gelang nur wenig befriedigend. Als Lösungsmittel wurde die organische Phase des Gemisches Butanol:Eisessig-Wasser (4:1:5) gewählt. In einem Chromatogramm einiger Vergleichssubstanzen konnten folgende Phenole identifiziert werden.

Substanz	R_f	Farbe im UV	Farbe nach Besprühen mit diaz. Benzidin
Phenol	0,86	-	schwach braun
Eugenol	0,80	blau	-
Isoeugenol	0,87	blau	braun

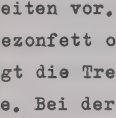
Guajakol konnte papierchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

Anschließend wurden die Fraktionen in der gleichen Weise papierchromatographisch untersucht. In der ersten Fraktion konnte weder im UV-Licht noch mit Benzidin eine Substanz nachgewiesen werden. Die zweite und dritte Fraktion scheint Isoeugenol (XIII) zu enthalten. Ebenso deutet der Geruch der dritten Fraktion auf die Anwesenheit von Eugenol oder Isoeugenol.



XIII

Zur weiteren Untersuchung der Phenole erschien die Gaschromatographie die geeignetste Methode. Über die Trennung einwertiger Phenole liegen einige Arbeiten vor. JANAK, KOMERS und SIMA (62) schlagen als stationäre Phase Apiezonfett oder Dimethylpolysiloxan vor. An solchen unpolaren Phasen erfolgt die Trennung nach dem Siedepunkt bzw. der Kohlenstoffzahl der Phenole. Bei der Verwendung einer polaren Phase, wie z.B. Erythrit (XIV), wird die Wasserstoffbrückenbildung zwischen Phenol und Erythrit ausschlaggebend für die Trennung. Isomere mit gleichem Dampfdruck, aber unterschiedlicher Lage einer Seitenkette lassen sich so leicht trennen. BERGMANN und JENTZSCH (63) wählten n-Decylphthalat und Siliconöl als stationäre Phase. Sie erhielten nur beim n-Decylphthalat brauchbare Ergebnisse. Wahrscheinlich war die Arbeitstemperatur von 150° zu niedrig. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird dann zu gering. Man erhält sehr breite Banden, die für eine analytische Auswertung nicht geeignet sind. Auch HAWKES und TUEY (64, 65) trennen Phenole an Apiezonfett bzw. Siliconfett. Eine Verbesserung des Trenneffektes erzielt man in manchen Fällen durch die Überführung der Phenole in ihre Methyläther (BERGMANN und JENTZSCH).



(XIV)

Für die Untersuchung der Phenolfraktionen wurden als unpolare Phase Siliconfett und Apiezonfett gewählt. Als polare Phase stand Polypropylenglykol zur Verfügung. Die Länge der Säulen war 2 bzw. 6 m. Die Arbeitstemperatur betrug 180°, 200°, bzw. 225°. Es zeigte sich, daß die Trennung der freien Phenole, besonders auf der polaren Säule, nicht befriedigend ist. Weiterhin ist die Trennung auf der Apiezonfettsäule besser als auf der Siliconsäule. Um zunächst einen Überblick zu erhalten, wurden die freien Phenole, Fraktion 1 - 3, auf einer Apiezonfettsäule untersucht. Die Chromatogramme zeigen für Fraktion 1 nur zwei Substanzen (Abb. 20), für die 2. Fraktion jedoch ein Gemisch von zwölf oder mehr Verbindungen (Abb. 21). Fraktion 3 enthält neben geringen Mengen anderer Substanzen nur eine Verbindung, die auch in der zweiten Fraktion schon in größerer Menge enthalten ist.

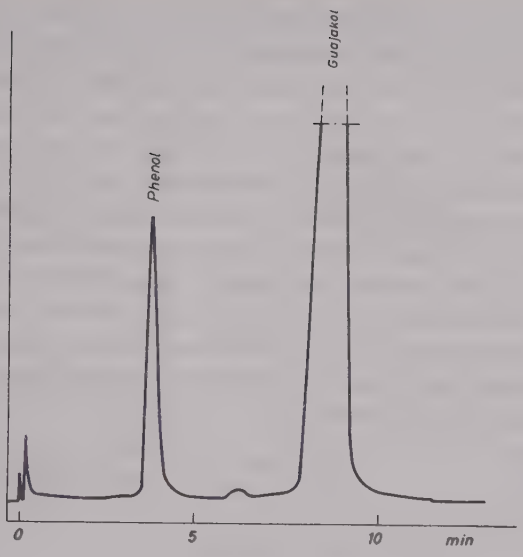


Abb. 20. Phenole aus Vorlauf, Fraktion 1
(Apiezonfett; 180°; 45 ml He/min; Länge: 2m)

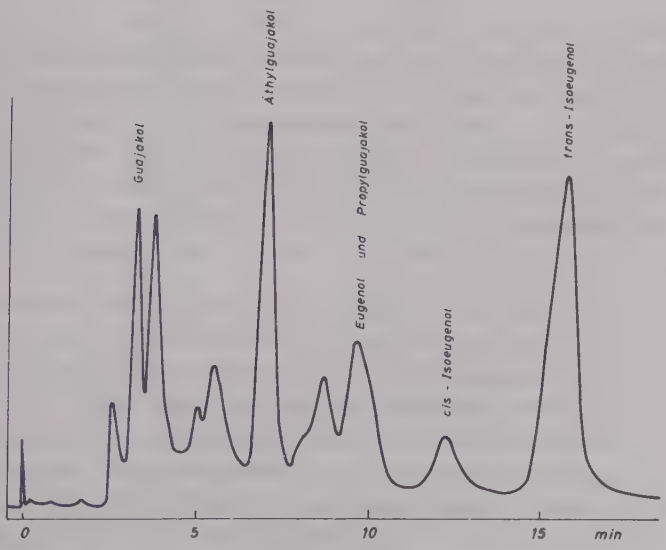


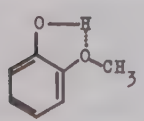
Abb. 21. Phenole aus Vorlauf, Frakt. 2 (Apiezonfett;
220°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

Der Hauptbestandteil inFraktion 1 ist Guajakol. Die zweite Verbindung muß einen niedrigeren Siedepunkt haben. Von den in Betracht kommenden Stoffen wurde Phenol als Vergleichssubstanz herangezogen. Ein Testchromatogramm von Phenol und Guajakol zeigte das gleiche Bild, und auch eine Zugabe der Testsubstanzen brachte keine Veränderung. Zur Überprüfung wurde Fraktion 1 und die Testmischung auf der Polypropylenglykolsäure untersucht. Auch dabei gab es wieder Übereinstimmung. Nach Verätherung mit Dimethylsulfat und Vergleich mit den entsprechenden Testsubstanzen zeigten sich keine Abweichungen. Auffällig ist das gaschromatographische Verhalten von Phenol und Guajakol auf polaren Säulen. Während Phenol auf einer Apiezonfettsäule entsprechend seinem niedrigeren Siedepunkt vor dem Guajakol erscheint, kehrt sich die Reihenfolge auf der Polypropylenglykolsäule um (siehe Tab. 11). Das formal ähnlich gebaute o-Kresol erscheint auf beiden Säulen nach dem Phenol.

	Kp	Apiezonfett 180°	Polypropylenglykol 180°
Phenol	182	3,6 min	37,1 min
o-Kresol	191	6,0 min	42,0 min
Guajakol	205	8,5 min	28,4 min

Tabelle 11. Retentionszeiten einiger Phenole

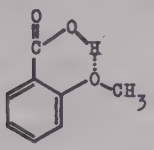
Aus den langen Retentionszeiten auf der R-Säule ist schon zu ersehen, daß zwischen Phenolen und der flüssigen Phase starke Anziehungskräfte wirksam sind. Die gegenüber dem Phenol geringere Retentionszeit des Guajakols ist nur durch eine Blockierung der phenolischen Hydroxylgruppe durch die in Orthostellung befindliche Methoxylgruppe zu erklären. Wahrscheinlich bildet sich eine Wasserstoffbrücke aus (XV). Beim o-Kresol ist eine solche Wasserstoffbrücke nicht möglich; es zeigt also auf beiden Säulen gegenüber Phenol die gleiche Eluationsfolge.



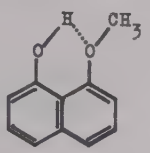
(XV)

Über das Vorliegen von innermolekularen Wasserstoffbrücken beim Guajakol berichtet LUTZKI (66). Durch Messung der Oberflächenspannung, der Viskosität und der Dichte bei 131° und 184° konnte er für das Guajakol das Bestehen innermolekularer Wasserstoffbrücken nachweisen. Beim Veratrol liegen nur zwischenmolekulare Assoziationen vor, während beim Brenzkatechin beide Typen vorhanden sind. Nach SCHIGORIN (67) ist die OH-Gruppe an innermolekularen Wasserstoffbrücken in Fünf- und Sechsrin-

gen beteiligt. In Verbindungen wie o-Methoxybenzoesäure (XVI) , 1,8-Dioxynaphtalinmonomethyläther (XVII) und Guajakol erfolgt die innermolekulare Wasserstoffbindung unter Beteiligung der C-O- und der H-O-Gruppen.



XVI



XVII

Auch aus den Siedepunkten der Phenole und ihrer Methyläther kann man auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken beim Guajakol schließen. Die Tabelle 12 gibt die Siedepunkte einiger Mono- und Diphenole und der entsprechenden Methyläther an.

Substanz	Kp	Kp Monoäther	Kp Diäther
Phenol	182	154	-
o-Kresol	191	171	-
m-Kresol	202	177	-
p-Kresol	202	176,5	-
Brenzkatechin	240	205	207
Resorcin	281	243 - 244	217
Hydrochinon	285	243	212,6
o-Chlorphenol	175 - 176	195 - 196	-
m-Chlorphenol	214	193 - 194	-
p-Chlorphenol	217	198	-
o-Nitrophenol	214	265	-

Tab. 12. Siedepunkte einiger Phenole und Phenoläther

Die Methylierung einer phenolischen Hydroxylgruppe in einem ein- oder zweiwertigen Phenol vermindert den Siedepunkt um etwa 20 - 40°. Beim Resorcin und Hydrochinon wird der Siedepunkt durch Methylierung der zweiten Hydroxylgruppe nochmals um mehr als 30° gesenkt. Im Guajakol wird die zweite Hydroxylgruppe durch die benachbarte Methoxylgruppe jedoch so stark abgeschirmt, daß der Ersatz des H-Atoms durch eine CH_3-Gruppe bereits einen leichten Anstieg des Siedepunktes bewirkt. Ebenso führt die

Methylierung der Guajakolhomologen, Kreosol, Äthylguajakol und anderer ähnlich gebauter Verbindungen nicht zu einer Abnahme des Siedepunktes.

Bei der Verätherung von o-Chlorphenol und o-Nitrophenol tritt dieser Effekt noch stärker in Erscheinung. Der Siedepunkt der Äther liegt um 20 bzw. 51° über dem der Phenole. Nach FISCHER (68) wirkt das einsame Elektronenpaar des Chlors stärker anziehend als das der Methoxylgruppe. Noch stärker ist die Assoziation zwischen der Hydroxylgruppe und der benachbarten Nitrogruppe. Trägt man die Retentionswerte der Phenole (Tab. 13) im logarithmischen Maßstab gegen die Siedepunkte auf, so lassen sich die angeführten Beziehungen gut übersehen (Abb. 22).

Substanz	Kp	Apiezon 200°	Polypropylenglykol 200°
Phenol	181,4	1,0	1,0
o-Chlorphenol	175 - 76	1,46	0,677
o-Nitrophenol	214	3,00	0,860
Guajakol	205	2,12	0,817
o-Kresol	191	1,54	1,10
m-Kresol	202	1,65	1,42
p-Kresol	202	1,65	1,42
3,5-Dimethylphenol	219,5	2,73	2,10
3,4-Dimethylphenol	225	3,16	2,38

Tab. 13. Relative Retentionsvolumina einiger Phenole

Für Phenole mit einer völlig freien Hydroxylgruppe erhält man in diesem Diagramm eine lineare Abhängigkeit. Bei den anderen Phenolen ergibt sich eine mehr oder weniger starke Abweichung. Im Vergleich zum Siedepunkt findet man bei einer unpolaren Phase (ausgezogene Linie: Apiezonfett) in diesen Fällen zu hohe Retentionswerte. Die waagerechten Pfeile charakterisieren die daraus errechnete Siedepunktserhöhung. Die Siedepunktserniedrigung bei einer polaren Phase (gestrichelte Linie: Polypropylenglykol) kann man als Maß für die Abschirmung der Hydroxylgruppe betrachten. Während beim o-Kresol nur eine gewisse sterische Hinderung angenommen werden kann, muß man bei Guajakol, o-Chlorphenol und o-Nitrophenol die innermolekularen Wasserstoffbrücken dafür verantwortlich machen.

Die zweite Fraktion ist ein Gemisch von mindestens zwölf verschiedenen Substanzen (Abb. 21). Das Hauptprodukt ist die gleiche Substanz, die

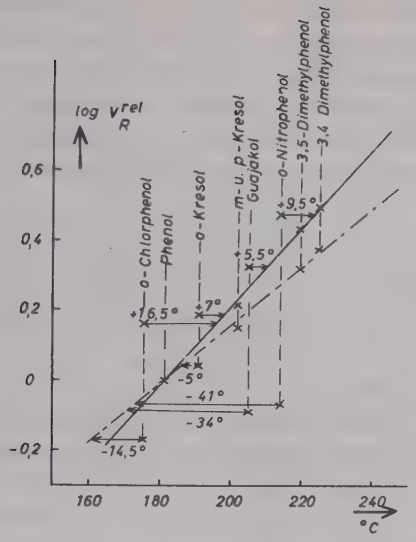


Abb. 22. Beziehung zwischen relativem Retentionsvolumen und Siedepunkt einiger Phenole. (Ausgezogene Linie: Apiezonfett; gestrichelte Linie: Polypropylenglykol; T: 200°)

auch in Fraktion 3 enthalten ist. Die Trennung der freien Phenole aus Fraktion 2 auf der R-Säule ist schlecht. Die Wanderungsgeschwindigkeiten sind sehr niedrig und eine analytische Auswertung wird schwierig. Fraktion 2 wurde deshalb in die Methyläther überführt. Dadurch wird die Polarität der Phenole herabgesetzt und man erhält auf der polaren Polyglykolphase kürzere Retentionszeiten.

Zur Orientierung wurden zunächst einige Testsubstanzen auf verschiedenen Säulen untersucht. Die relativen Retentionsvolumina sind in der Tabelle 14 aufgeführt.

Durch die Methylierung der Hydroxylgruppe ist der Hauptfaktor für die Beeinflussung der Eluationsreihenfolge ausgeschaltet. Eine Umkehrung der Reihenfolge von Phenol und Guajakol auf verschieden polaren Phasen tritt bei den Äthern nicht auf. Die Reihenfolge auf der Apiezonfettsäule entspricht ungefähr der bei der fraktionierten Destillation. Auch auf

einer 6 m Säule lassen sich z.B. Eugenol- und Hydroeugenoläther nicht trennen. Die Wechselwirkungen zwischen der Doppelbindung im Eugenoläther und dem Polypropylenglykol sind aber stark genug, um eine Trennung vom Hydroeugenoläther zu erreichen. Genauso werden auch Substanzen mit gleichem Dampfdruck, aber unterschiedlicher Art und Lage der Substituenten auf der polaren Phase leicht getrennt (p-Propylanisol und Methylveratrol).

Substanz	Kp	Apiezonfett 200°	225°	Polypropylenglykol 180°	Siliconfett 200°
Anisol	154	1	1	1	1
o-Methylanisol	171	1,52		1,46	
o-Äthylanisol	187				
o-Propylanisol	209	3,11		2,94	
p-Methylanisol	176,6	1,65		1,63	
p-Äthylanisol	196,5	2,70		2,52	
p-Propylanisol	215-16	4,10		3,84	
p-Allylanisol	213-15	4,10		4,05	
p-Propenylanisol	234	6,40		7,20	4,75
Veratrol	207	2,58	2,17	3,30	2,34
Methylveratrol	218-20	4,06	3,18	5,03	
Aethylveratrol	234-36	5,87	4,40	7,30	
Propylveratrol	246-47	8,40	6,07	10,65	
Allylveratrol	248-49	8,40	6,07	11,40	7,00
cis-Propenylveratrol		10,90	7,62	14,95	8,26
trans-Propenylveratrol	263	14,40	9,70	19,80	9,90
Thymolmethyläther	216	4,13			3,59

Tab. 14. Relative Retentionsvolumina einiger Phenoläther (Bezugssubstanz : Anisol = 1)

Die Abb. 23 und 24 zeigen die Phenoläther der Fraktion 2 auf Apiezonfett und Propylenglykol. Danach sind etwa 15 Verbindungen vorhanden, die Mehrzahl davon jedoch nur in sehr geringer Menge. Nach den Testchromatogrammen wurden die drei Hauptpeaks als Äthylveratrol, Eugenol- bzw. Hydroeugenoläther und Isoeugenoläther angesprochen. In geringer Menge ist in dieser Fraktion auch noch Veratrol vorhanden. Durch Zugabe der entsprechenden reinen Verbindungen ergab sich keine qualitative Veränderung. Zur weiteren Prüfung wurde Fraktion 2 in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert. Eugenol und Isoeugenol gehen so glatt in Hydroeugenol über.

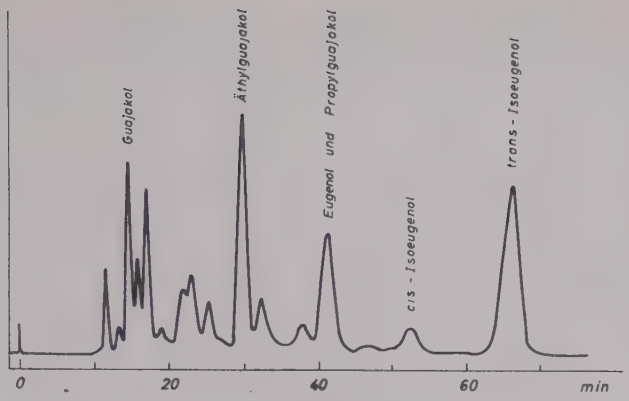


Abb. 23. Phenoläther aus Vorlauf, Frakt. 2
(Apiezonfett; 225°; 50 ml He/min; Länge: 6 m)

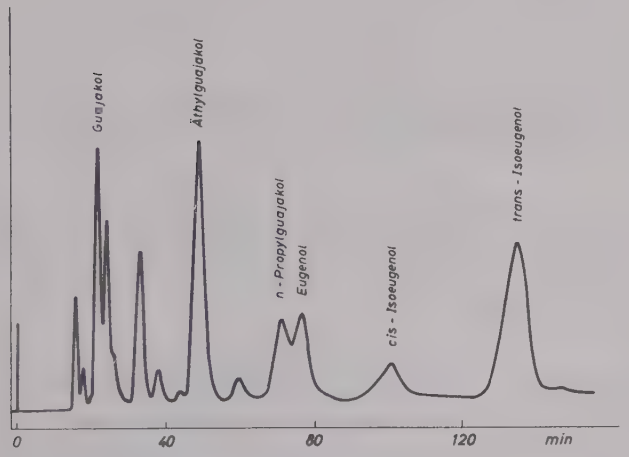


Abb. 24. Phenoläther aus Vorlauf, Frakt. 2
(Polypropylenglykol; 180°; 50 ml He/min;
Länge: 2 m)

Wie das Chromatogramm der hydrierten Fraktion zeigt (Abb. 25), müssen neben diesen noch weitere Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette vorhanden sein.
Unter anderem verschwindet bei der Hydrierung auch der kleine Peak zwi-

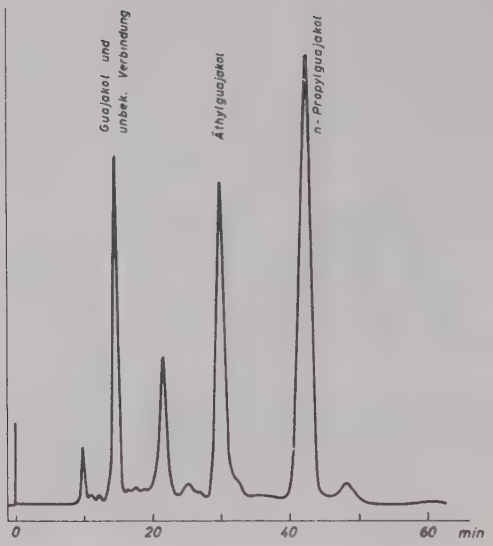
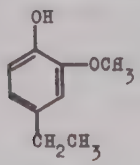


Abb. 25. Phenoläther aus Vorlauf, Frakt. 2, hydriert (Apiezonfett; 225°; 50 ml He/min; Länge: 6 m)

schen Eugenol und Isoeugenol (Abb. 23). Derselbe Peak trat bei Testchromatogrammen von reinem, handelsüblichem Isoeugenol auf. Nach BOEDECKER und VOLK (69) besteht handelsübliches Isoeugenol aus einer Mischung der cis- und trans-Isomeren.



(XVIII)

Zur Identifizierung des Äthylguajakols wurde eine Probe der Phenolfraktion auf einer präparativen Apiezonfettsäule getrennt. Die Menge des abgetrennten Phenols war so gering, daß nur ein IR-Spektrum gemacht werden konnte. Ein Vergleichsspektrum des reinen Äthylguajakols zeigte fast völlige Übereinstimmung. Zusätzlich traten zwei Banden bei etwa 6 mμ auf. Eine konnte einer -C=O-Schwingung zugeordnet werden, die andere entsprach einer C=C-Doppelbindung. Das Auftreten dieser Banden konnte nur durch eine Verunreinigung des Äthylguajakols erklärt werden. Dafür sprach vor allem die geringe Stärke der Carbonylbande. Zur Überprüfung wurde eine geringe Menge der abgetrennten Verbindung auf der Polyglykolsäule untersucht. Es zeigte sich, daß mit dem Äthylguajakol zwei weitere Verbindun-

gen abgetrennt worden waren, die zusammen etwa 10% ausmachten. Eine Tüpfelreaktion mit p-Phenylendiamin und H_2O_2 (70) zeigte die Anwesenheit einer Aldehydgruppe. Wegen der geringen Menge gelang eine Isolierung nicht.

Die zum Teil nur in sehr geringer Menge vorkommenden weiteren Verbindungen konnten nicht identifiziert werden. Da bei der Aufarbeitung des Vorlaufes möglicherweise auch Säuren in die Phenolfraktion gelangt sein können, wurde eine Probe der Phenoläther 2 Stunden mit äthanolischer Lauge unter Rückfluß zum Sieden gebracht; evtl. vorhandene Carbonsäureester müßten dabei verseift werden. Anschließend wurden die neutralen Anteile abgetrennt und gaschromatographisch untersucht. Das Chromatogramm zeigt keine Abweichungen gegenüber der ursprünglichen Fraktion.

Fraktion 3 besteht zu über 70% aus einer Verbindung. Nach dem Chromatogramm der freien und der verätherten Verbindung handelt es sich um trans-Isoeugenol. Es konnte über das Na-Salz abgetrennt werden und nach Umkristallisieren aus heißem Wasser und anschließender Spaltung mit verdünnter Essigsäure rein erhalten werden (69). Das 3,5-Dinitrobenzoat schmilzt bei 159°. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression (71).

Durch quantitative Auswertung der Chromatogramme ergibt sich für die aufgefundenen Verbindungen in Fraktion 1 - 3 folgende Verteilung:

Phenol	1,3%
Guajacol	12,3%
Äthylguajakol	14,5%
Hydroeugenol	5,8%
Eugenol	5,8%
cis-Isoeugenol	3,6%
trans-Isoeugenol	31,5%

Der Anteil der Phenole im Vorlauf ist mit etwa 2% sehr gering. Betrachtet man die aufgefundenen Verbindungen, so kann man annehmen, daß sie bei der Gewinnung des Tallöls zu einem großen Teil in der wässrigen Phase, der Schwarzlauge, bleiben. Alle Verbindungen sind mehr oder weniger gut wasserlöslich.

2. Phenole aus Sulfatpech

Aus dem sauren Anteil des Sulfatpechs wurden zunächst die Fettsäuren als Methylester abgetrennt. Der Rest enthält die Harzsäuren und Phenole. Zu ihrer Trennung wurde das Gemisch in Äther aufgenommen. Die Harzsäuren

lassen sich mit Sodalösung ausschütteln, anschließend können die Phenole mit verdünnter Kalilauge extrahiert werden. Die Trennung ist nicht vollständig. Der Phenolanteil gibt noch eine positive Harzsäurereaktion nach STORCH-MORAWSKI.
Die Phenolfraktion ist eine schwarzbraune, pechartige Masse. Zur Reinigung wurde sie zuerst im Hochvakuum destilliert. Bei 0,01 mm ging das erste Destillat bei 130° über. Es wurden zwei Fraktionen abgenommen. Die Destillation mußte bald abgebrochen werden, da sich starke Zersetzungserscheinungen bemerkbar machten. Aus 28 g Rohprodukt wurden 12,3 g Destillat erhalten (Fraktion 1: 5,7 g; Fraktion 2: 6,6 g). Der Destillationsrückstand war pechschwarz und erstarrte zu einer spröden Masse.

Zur Untersuchung der Phenole wurde die Papierchromatographie herangezogen. Im Lösungsmittelsystem Butanol:Eisessig:Wasser (4:1:5) wandert die gesamte Substanz mit der Lösungsmittelfront ohne Trennung über das Papier. Im UV-Licht wird ein hellblauer Fleck sichtbar (R_f: 0,93), der mit diazotiertem Benzidin braun wird.

Zur Trennung von phenolischen Kiefernkernstoffen eignet sich nach LINDSTEDT (72) das Gemisch Benzol:Ligroin:Methanol:Wasser (5:5:1:5). Als mobile Phase dient die obere Schicht dieser Mischung. Bei diesem ziemlich hydrophoben Gemisch sinkt die Wanderungsgeschwindigkeit mit steigender Anzahl der freien phenolischen Hydroxylgruppen. Nach LINDSTEDT hat Pinosylvin einen R_f-Wert von 0,05, der Monomethyläther einen R_f-Wert von 0,71.

Die beiden Destillatfraktionen der Phenole zeigten auf dem Chromatogramm das gleiche Bild: Am Start bleibt eine hellblau fluorescierende Substanz zurück. Dicht an der Lösungsmittelfront sitzt ebenfalls eine schwach blau fluorescierende Substanz. Nach Besprühen mit diazotiertem Benzidin wird der Startfleck braun und es erscheinen zwei weitere Substanzen:

R_f	0,69	ziegelrot	(Substanz A)
R_f	0,78	braun	(Substanz B)

Nach der Intensität der Färbung ist Substanz A das Hauptprodukt. Sie entspricht mit ihrem R_f-Wert und der Färbung nach Besprühen mit Benzidin dem Pinosylvinmonomethyläther. Die im Start verbleibenden Substanzen müssen mehrwertige Phenole sein. Bei der an der Lösungsmittelfront sitzenden Substanz handelt es sich um eine neutrale Verbindung, die bei der Destillation entstanden ist. Sie läßt sich aus der alkalischen Lösung der Phenole mit Äther abtrennen.

Zur Prüfung auf Pinosylvinmonomethyläther wurde eine Probe der Phenole mit Pyridin/HCl erhitzt. Nach PREY (73) werden dabei die Methyläther gespalten. Es müßte also Pinosylvin entstanden sein. Die so behandelten Phenole wurden papierchromatographisch untersucht. Als Vergleichssubstanz wurden die unbehandelten Phenole aus Kiefernkernholz mitlaufen gelassen. Zur Sichtbarmachung wurde wieder mit diazotiertem Benzidin besprüht. Abb. 26 zeigt das Schema des Chromatogrammes. Die Substanzen A und B aus

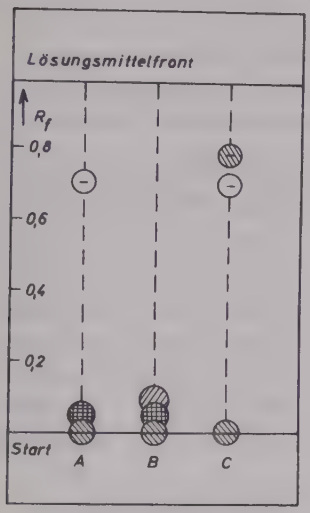


Abb. 26. Papierchromatographische Bestimmung der Phenole aus Sulfatpech (Lindstedtgemisch). Nachweis mit diazotiertem Benzidin.

A. Phenole aus Kiefernkernholz (Vergleichssubstanz)

B. Phenole aus Sulfatpech nach Spaltung mit Pyridin/HCl

C. Phenole aus Sulfatpech

braun
ziegelrot
dunkelrot
rotbraun

Sulfatpech sind nach der Ätherspaltung verschwunden. Es tauchen zwei neue mit niedrigem R_f-Wert auf:

R_f	0,05	dunkelrot	(Substand A')
R_f	0,08	rotbraun	(Substanz B')

Substanz A' stimmt nach R_f-Wert und Farbe mit Pinosylvin überein, Substanz B' scheint durch Ätherspaltung aus B entstanden zu sein.

Die zum Vergleich herangezogenen Phenole aus Kiefernkernholz enthalten zwei Substanzen, die auf dem Chromatogramm den Substanzen A und A' aus dem Sulfatpech entsprechen.

D. Die neutralen Bestandteile des Tallöls

1. Kohlenwasserstoffe aus Tallölvorlauf

Bei der Tallöldestillation geht ein großer Teil der unverseifbaren Bestandteile in den Vorlauf, die hochsiedenden Anteile bleiben im Sulfatpech. Der UV-Gehalt der Tallöldestillate, Fettsäure und Harzsäure, liegt bei einer wirksamen Destillationskolonne bei etwa 1%.

Im Tallölvorlauf der SPANGENBERG-WERKE konnten 43% unverseifbare Bestandteile festgestellt werden. Da eine Probe mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eine Fällung gab, wurde der gesamte neutrale Anteil zur Entfernung der Carbonylverbindungen mit Girard-Reagenz T behandelt. So konnten 12 g Ketone und Aldehyde erhalten werden, die gesondert untersucht wurden.

Zur Untersuchung der Neutralanteile wurden 200 g UV zunächst über eine 60 cm - Füllkörperkolonne mit Braunschweiger Wendeln destilliert. Den Destillationsverlauf zeigt Tabelle 15.

Fraktion	Druck (mm)	Siedebereich	Menge (g)	Menge (%)	Farbe
1	10	60-80°	1,5	0,75	hellgelb
2	10	80-110°	2,3	1,15	gelb
3	10	110-130°	10,2	5,1	gelb
4	10	130-145°	12,6	6,3	hellbraun
5	0,5	98-130°	12,3	6,15	braun
6	0,5	130-143°	56,8	28,4	grünlich
7	0,5	143-152°	76,2	38,1	gelb

Tab. 15. Destillation der neutralen Substanzen aus Tallölvorlauf

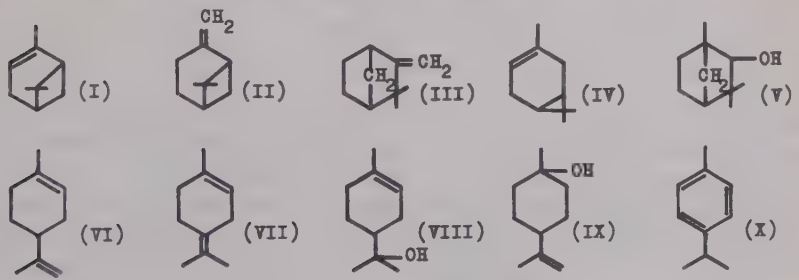
Die erste Fraktion geht bei 10 mm bereits zwischen 60 und 80° über, das entspricht einer Siedetemperatur bei Normaldruck von etwa 140 - 170°. Hier sind also noch Terpenkohlenwasserstoffe zu erwarten, wie sie im Sulfatterpentin vorliegen. Der Siedepunkt steigt dann rasch an. Die Hauptmenge des Destillates geht bei 0,5 mm und einer Temperatur von 140° und höher über.

Zur Analyse der Bestandteile, besonders für die niedrig siedenden Anteile, scheint die Gaschromatographie am geeignetsten. Über die Trennung ätherischer Öle aus Nadelhölzern liegen verschiedene Arbeiten vor. Als Träger dient allgemein Kieselgur oder Sterchamol, als flüssige Phase sind eine größere Anzahl verschiedener Substanzen vorgeschlagen worden:

Polyäthylenglykol (74), Dimethylpolysiloxan, Glycerin (75), Benzyldiphenyl, Di-isodecylphthalat u.a. (76). GROTH (77) trennte Sulfatterpentin an Siliconöl, Dibenzylpyridin und 2,4-Dinitrophenyl-2-naphthyläther. Von den angeführten Phasen standen Siliconöl und Polypropylenglykol zur Verfügung, weiter das sehr vielseitig verwendbare Apiezonfett. Nach einigen Testchromatogrammen erwiesen sich Apiezonfett und Polypropylenglykol als geeignet. Die Tabelle 16 gibt die Retentionswerte einiger Monoterpene an.

Substanz	Kp	Apiezonfett; 175°		Polypropylenglykol; 175°	
		V_R(min)	V_R^{rel}	V_R(min)	V_R^{rel}
α-Pinen (I)	153	4,6	1,0	5,0	1,0
Camphen (III)	158,5	5,1	1,11	5,8	1,16
ß-Pinen (II)	163	6,1	1,33	6,6	1,34
Δ^3-Caren (IV)	170	6,8	1,48	7,4	1,48
Limonen (VI)	176,5	7,5	1,63	9,0	1,80
p-Cymol (X)	177	7,4	1,61	9,8	1,96
Terpinolen (VII)	186	9,9	2,15	12,0	2,40
Fenchylalkohol (V)	201	11,1	2,42	24,2	4,84
ß-Terpineol (IX)	209-10	12,6	2,74	27,6	5,52
α-Terpineol (VIII)	219-21	18,0	3,92	35,0	7,00

Tab. 16. Retentionswerte einiger Monoterpene



Auffällig ist das hohe Retentionsvolumen der Alkohole an Polypropylenglykol, bedingt durch die starken Assoziationen zwischen den Hydroxylgruppen des Alkohols und den endständigen Hydroxylgruppen bzw. den Ätherbrücken des Polyglykols.

Zum Vergleich wurde außerdem ein Sulfatterpentin, ein Destillat der

SPANGENBERG-WERKE, herangezogen. Nach Angabe der Hersteller besteht es aus α-Pinen, Δ^3-Caren und geringen Mengen von ß-Pinen. Das Chromatogramm (Abb. 27) zeigt daneben noch Spuren anderer Verbindungen, wahrscheinlich Camphen, Limonen und p-Cymol.

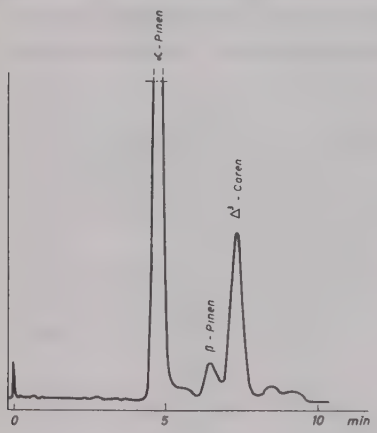


Abb. 27. Sulfatterpentin (Fa. SPANGENBERG) (Polypropylenglykol; 175°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

Durch Ausmessen der Kurvenfläche ergibt sich folgende Verteilung:

63,0 % α-Pinen
2,4 % Camphen
5,5 % ß-Pinen
24,6 % Δ^3-Caren
2,7 % Limonen
1,8 % p-Cymol

Der Anteil der niedrig siedenden Bestandteile im Vorlauf ist sehr gering. Der Siedepunkt steigt rasch an, während nur wenig Destillat übergeht. Ein Chromatogramm der Fraktion 1 zeigt Abb. 28. Durch Vergleich mit reinen Testsubstanzen und mit dem des Sulfatterpentins konnten α-Pinen, Camphen, ß-Pinen und Δ^3-Caren identifiziert werden. Auf der Polyglykolsäule ergab sich ebenfalls eine völlige Übereinstimmung. Die beiden ersten Peaks konnten nicht identifiziert werden.

Die zweite Fraktion enthält in der Hauptsache Δ^3-Caren (Abb. 29). Daneben sind geringe Mengen anderer Substanzen vorhanden. Das Hauptprodukt der dritten Fraktion ist α-Terpineol (Abb. 30). Der Nachweis gelang einmal durch Vergleich mit reinem α-Terpineol. Das große Retentionsvolumen auf der Polyglykolsäule (siehe Tab. 16) spricht eindeutig für die Anwesenheit

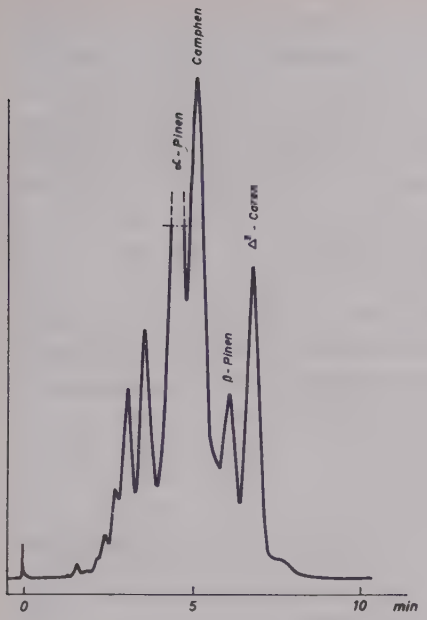


Abb. 28. UV aus Vorlauf, Frakt. 1 (Apiezonfett; 175°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

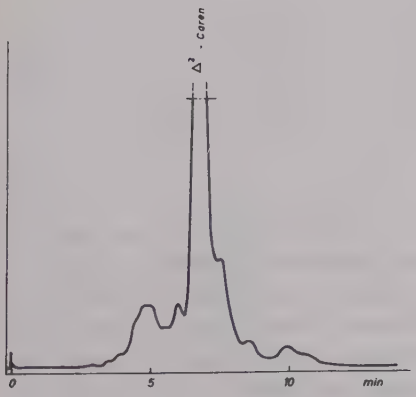


Abb. 29. UV aus Vorlauf, Frakt. 2 (Apiezonfett; 175°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

einer polaren Gruppe. Weiter wurde eine Probe der Fraktion mit $KHSO_4$ erhitzt. Nach WALLACH (78) entsteht dabei als Hauptprodukt Limonen. Die Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol läßt sich gaschromatographisch gut verfolgen. Zum Vergleich wurde reines α-Terpineol in der gleichen Wei-

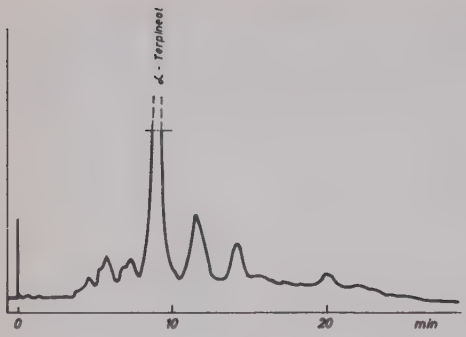


Abb. 30. UV aus Vorlauf, Frakt. 3 (Apiezonfett; 200°; 45 ml He/min; Länge: 2 m)

se behandelt und die Reaktionsprodukte untersucht (Abb. 31). Es entstehen vier Verbindungen, die Hauptprodukte sind Limonen und Terpinolen zu etwa gleichen Teilen.

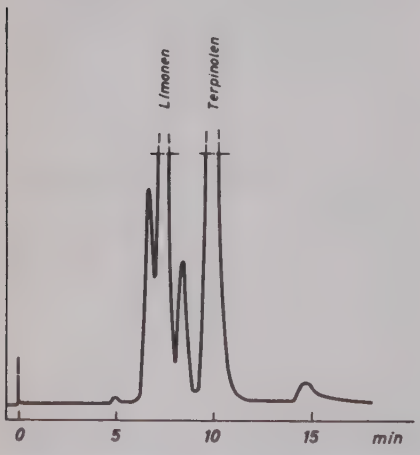
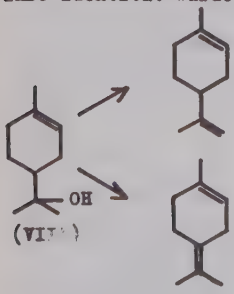


Abb. 31. Zersetzungsprod. von α-Terpineol (Apiezonfett; 175°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

Ihre Identität wurde durch Vergleich mit reinen Verbindungen bestimmt.



(VI)

(VII)

Die daneben auftretenden Verbindungen konnten nicht identifiziert werden. Wahrscheinlich sind sie durch Umlagerung der Doppelbindungen aus den primären Reaktionsprodukten entstanden. Das Chromatogramm der Reaktionsprodukte aus der Vorlauffraktion ist völlig identisch mit dem entsprechenden von α-Terpineol. Die gaschromatographische Untersuchung von α-

Terpineol bereitet u.U. einige Schwierigkeiten. Bei dem Versuch, den Alkohol präparativ abzutrennen, wurde stets nur ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, die durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstanden waren, erhalten.

Durch Destillation konnte α-Terpineol in etwas größerer Menge angereichert werden. Die zur präparativen Trennung benutzte Säule enthielt 25% Apiezonfett auf Sterchamol und hatte sich für andere Aufgaben gut bewährt. Die Trennung erfolgte bei 175°. Die Untersuchung der abgetrennten Proben ergab ein Gemisch von Limonen und Terpinolen, wie es auch bei der Wasserabspaltung mit $KHSO_4$ erhalten worden war. Der Zerfall muß auf der präparativen Säule erfolgt sein, hervorgerufen durch das als Träger benutzte Sterchamol. Auf unseren analytischen Säulen, die als Träger Kieselgur enthalten (Celite 545), tritt auch bei 200° noch keine Wasserabspaltung ein. Die Reaktion setzt sei diesem Material erst bei Temperaturen von etwa 220° ein. Abb. 32 zeigt ein Chromatogramm von reinem α-Terpineol an Apiezonfett auf Celite bei 228°. Da die Zerfallsprodukte, Wasser, Limonen und Terpinolen, eine geringere Retentionszeit haben, erscheinen sie vor dem unzersetzten α-Terpineol. Sie werden nicht getrennt, weil sie während der Verweilzeit des Terpineols auf der Säule laufend nachgeliefert werden.

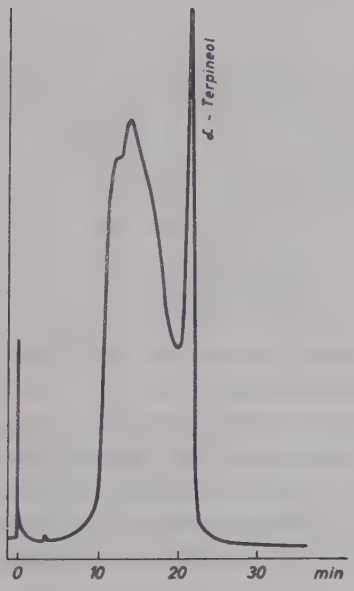


Abb. 32. Zersetzung von α-Terpineol auf der Säule (Apiezonfett; 228°; 50 ml He/min; Länge: 6 m)

Die präparative Abtrennung des α-Terpineols gelang ohne Schwierigkeiten auf einer Celitesäule mit Siliconfett bei 190°. Obwohl die Trennung des Terpineols von den in der Fraktion daneben vorhandenen Bestandteilen bei dieser Phase nicht so günstig ist, konnte eine kleine Menge der reinen Verbindung erhalten werden. Das IR-Spektrum ist völlig identisch mit dem von reinem α-Terpineol.

Fraktion 4 zeigt eine Vielzahl von Verbindungen, deren Trennung und Identifizierung schwierig sein dürfte (Abb. 33). Nach dem Siedepunkt müßten

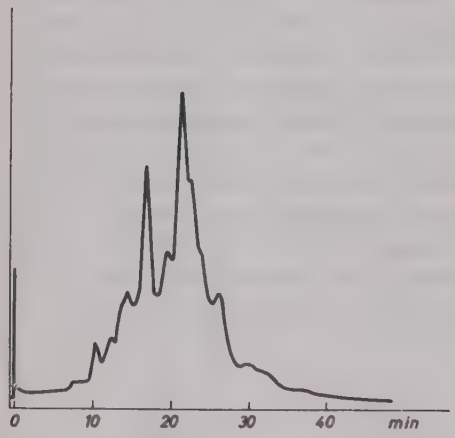
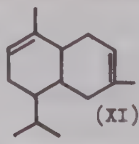
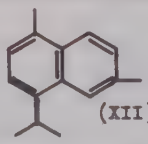


Abb. 33. UV aus Vorlauf, Frakt. 4 (Apiezonfett; 225°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

in dieser Fraktion Sesquiterpene vorliegen. BERGSTRÖM (79) fand im Rückstand der Sulfatterpentindestillation und im Tallölvorlauf Cadinen (XI). Zum Nachweis von Cadinen kann man die Dehydrierung zu Cadalin (XII) heranziehen. Nach RUZICKA (80, 81) geht Cadinen durch Behandlung mit Schwe-


(XI)


(XII)

fel glatt in Cadalin über. Durch Erhitzen mit Pd-Kohle auf 186° disproportioniert es sich in Cadalin und Tetrahydrocadinen (82).

Zur Dehydrierung wurde eine Probe der Fraktion 4 zunächst mit Raney-Nickel entschwefelt. Anschließend wurde sie mit Pd-Kohle 4 Std. auf 260° erhitzt. Das abgetrennte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und vom Katalysat abfiltriert. Abb. 34 zeigt das Chromatogramm der dehydrierten Fraktion. Neben geringen Mengen anderer Substanzen tritt ein Hauptpro-

dukt auf.

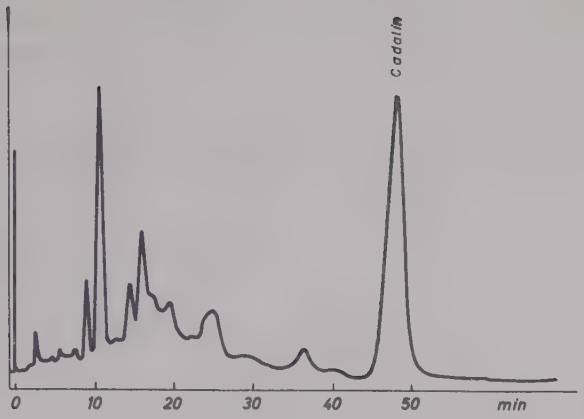


Abb. 34. UV aus Vorlauf, Frakt. 4 dehydriert
(Apiezonfett; 225°; 50 ml He/min; Länge: 2 m)

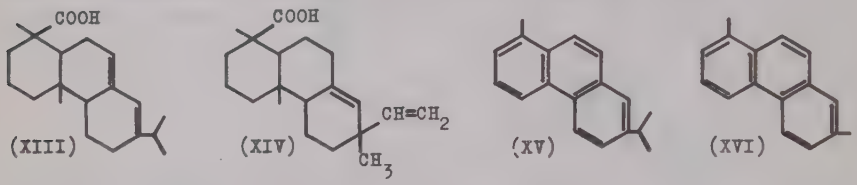
Aus der dehydrierten Substanz lassen sich mit Pikrinsäure orangerote Nadeln abtrennen. Die Mutterlauge wurde in Äther aufgenommen und die Pikrinsäure mit Ammoniak ausgezogen. Von dem verbleibenden Öl wurde noch einmal ein Chromatogramm aufgenommen. Es zeigte sich, daß nur der letzte Peak kleiner geworden war. Das Pikrat wurde aus Äthanol umkristallisiert. Es schmilzt sauber bei 115 - 116°. Das Pikrat wurde anschließend mit Ammoniak zersetzt und der Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen. Im Chromatogramm ist jetzt nur eine Verbindung zu erkennen, die dem letzten Peak in Abb. 34 entspricht. Mit 1,3,5-Trinitrobenzol wurden daraus gelbe Nadeln erhalten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol betrug der Schmelzpunkt 113°. Die Schmelzpunkte von Pikrat und Trinitrobenzolkomplex der Verbindung stimmen mit denen von Cadalin überein. Fraktion 4 enthält also in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe vom Typ des Cadinens. Einzelne Verbindungen konnten nicht identifiziert werden.

Bei den höheren Fraktionen läßt sich die gaschromatographische Untersuchung nicht mehr durchführen. Eine Steigerung der Temperatur auf 275 - 300° bringt keine Verbesserung. Man erhält langgezogene, verschmierte Peaks, die für eine analytische Auswertung ungeeignet sind.

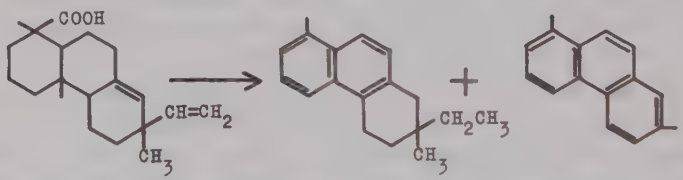
Bei den Fraktionen 5 - 7 handelt es sich wahrscheinlich zum größten Teil um hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, die durch Decarboxylierung und Crackung von Harzsäuren entstanden sind. Aus den verschiedenen Harzsäureisomeren kann sich dabei eine so große Anzahl von Substanzen bilden, daß

eine Trennung in die Bestandteile und deren Identifizierung sehr große Schwierigkeiten machen würde. Durch Dehydrierung zu den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen kann man sich aber einen Überblick über die Natur der Substanzen verschaffen.

Der Grundkörper der Kiefernharzsäuren ist das Phenanthren. Die Harzsäuren der Abietinsäuregruppe (XIII) liefern bei der Dehydrierung Reten (XV), die der Dextropimarsäuregruppe (XIV) liefern Pimanthren (XVI).



Die Dehydrierung der Harzsäuren und der daraus entstandenen Kohlenwasserstoffe gelingt am einfachsten durch Erhitzen mit Palladium-Kohle auf ca. 300°. Nach HARRIS und SANDERSON (83) erhält man bei der Dehydrierung von Dextro- bzw. Isodextropimarsäure ein Gemisch von Pimanthren und einem C_{18}-Kohlenwasserstoff.



Sie lassen sich durch eine Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan als Lösungsmittel trennen. In derselben Weise erhält man Reten durch Dehydrierung von Abietinsäure.

Die Fraktionen 5 - 7 wurden in der obengenannten Weise mit Pd-Kohle dehydriert. Um eine Vergiftung des Katalysators zu verhindern, wurden die Proben vorher durch Erhitzen mit Raney-Nickel entschwefelt. Die Reaktionsprodukte waren in allen Fällen farblose Öle. Fraktion 6 und 7 erstarrten nach kurzem Stehen zu einem Kristallbrei. Aus Fraktion 5 schieden sich erst nach einigen Tagen Kristalle aus. Alle drei Fraktionen zeigten im UV-Licht hellblaue Fluorescenz.

Eine Trennung von Reten und Pimanthren, die in den dehydrierten Proben nebeneinander zu erwarten waren, wird wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit äußerst schwierig sein. Durch eine Chromatographie über Kieselgel mit Hexan konnte eine Mischung von Reten und Pimanthren nicht wieder in die Komponenten getrennt werden.

Es wurde nun versucht, die beiden Kohlenwasserstoffe papierchromatographisch zu trennen und nachzuweisen. Nach MALY (84) kann man mehrkernige, aromatische Kohlenwasserstoffe auf paraffinimprägniertem Papier mit Methanol trennen. Der Nachweis erfolgt durch ihre Fluorescenz im UV-Licht. Reine Testsubstanzen, Phenanthren, Reten und Pimanthren wurden nach dieser Methode untersucht. In einer Menge von 50γ zeigten Phenanthren und Pimanthren am Startpunkt eine starke, blaue Fluorescenz, während Reten in der gleichen Menge kaum zu erkennen war. Nach dem Entwickeln mit Methanol konnten Phenanthren und Pimanthren durch ihre Fluorescenz nachgewiesen werden (R_f 0,57 und 0,25), Reten war nicht zu erkennen. Da alle drei Verbindungen mit 1,3,5-Trinitrobenzol kräftig gefärbte Anlagerungsverbindungen geben, wurde das Chromatogramm anschließend mit einer Lösung von Trinitrobenzol in Äthanol besprüht. Hiermit gibt nur Reten einen gelben Fleck (R_f 0,35). Eine Mischung der drei Verbindungen konnte so gleichfalls glatt getrennt und nachgewiesen werden.

Die dehydrierten Fraktionen 5 - 7 wurden in dieser Weise papierchromatographisch untersucht. Als Vergleich wurde die Mischung von Phenanthren, Pimanthren und Reten mitlaufen gelassen. Abb. 35 zeigt das Schema des entwickelten Chromatogramms. Während in Fraktion 5 und 7 nur Pimanthren bzw. Reten nachzuweisen ist, sind in Fraktion 6 beide vorhanden.

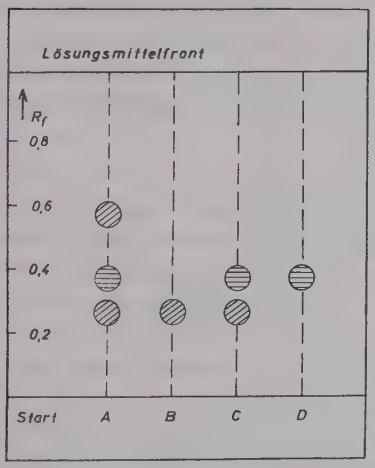


Abb. 35. Papierchromatographische Trennung der dehydrierten Kohlenwasserstoffe.

A. Testmischung
B. Fraktion 5
C. Fraktion 6
D. Fraktion 7

im UV-Licht blau

mit Trinitrobenzol gelb

Zur Isolierung der Kohlenwasserstoffe wurden die dehydrierten Fraktionen über Kieselgel getrennt. Fraktion 5 lieferte reines Pimanthren, Fp: 86°, ein Mischschmelzpunkt mit dem aus Isodextropimarsäure gewonnenen Produkt

gab keine Depression. Der Trinitrobenzolkomplex wurde gleichfalls geprüft und zeigte keine Abweichung (Fp: 154°). Der Kohlenwasserstoff aus Fraktion 7 erwies sich als Reten, wie durch Vergleich mit einer authentischen Probe gezeigt werden konnte (Fp: 99°, Fp des Trinitrobenzolkomplexes: 143°). Die Mischschmelzpunkte blieben konstant.
Für die neutralen Bestandteile aus Tallölvorlauf ergibt sich damit folgende Zusammensetzung:

Fraktion	Menge (%)	Zusammensetzung
1 und 2	1,9	Monoterpene; Pinen, Caren
3	5,1	Monoterpene; α-Terpineol
4	6,3	Sesquiterpene; Cadinen
5	6,15	Diterpene; Pimanthrentyp
6	28,4	Diterpene; Pimanthren- und Retentyp
7	38,1	Diterpene; Retentyp

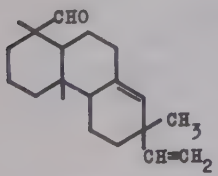
2. Ketone und Aldehyde aus Tallölvorlauf

Zur Auftrennung der mit GIRARD's Reagenz abgetrennten Carbonylverbindungen wurden diese zunächst mit einer konzentrierten wässrigen Bisulfitlösung geschüttelt. Hierbei konnten nur sehr geringe Mengen einer schmierigen Bisulfitverbindung isoliert werden. Durch Spaltung mit Schwefelsäure wurden 0,2 g Substanz erhalten. Sie wurde in das Dinitrophenylhydrazon überführt. Eine papierchromatographische Prüfung mit Methanol/Heptan ließ am Start einen Teil der Hydrazone zurück, während auf dem Chromatogramm zwei Substanzen zu identifizieren waren.
Die gesamten Hydrazone wurden durch Chromatographie über eine Aluminiumoxydsäule gereinigt. Mit Essigester wandert eine gelbe Zone über die Säule. Sie wurde in drei Fraktionen aufgefangen und papierchromatographisch untersucht. Für die papierchromatographische Untersuchung hydrophober Substanzen eignet sich in vielen Fällen das Lösungsmittelsystem Methanol/Heptan. Die Papiere werden in einer Atmosphäre von heptangesättigtem Methanol klimatisiert, als mobile Phase dient mit Methanol gesättigtes Heptan. Die erste Fraktion enthielt die Hauptverbindung (R_f 0,84) neben Spuren anderer Substanzen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelber Kristallbrei zurück, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Äthanol gelbe Nädelchen gewonnen wurden. Fp: 94-96°, Ausbeute: 25 mg. Die Analyse ergab 62,82% C, 8,09% H und 13,42% N. Daraus errechnet sich die Bruttoformel $C_{22}H_{34}O_4N_4$ oder für die Carbonylverbindung

$C_{16}H_{30}O$. Möglicherweise handelt es sich um einen einfach ungesättigten Fettaldehyd.

Aus der Bisulfitlösung konnten nach Spaltung mit Schwefelsäure weitere 0,2 g Carbonylverbindung erhalten werden. Die papierchromatographische Untersuchung der Dinitrophenylhydrazone ergab neben Spuren von verschiedenen anderen hauptsächlich eine Verbindung (R_f 0,5). Sie konnte durch Trennung über Aluminiumoxyd rein erhalten werden. Fp: 161-163° (Kristalle aus Benzol). Die Analyse ergab 42,93% C, 3,46% H und 23,99% N. Für die Bruttoformel der Carbonylverbindung ergibt sich C_2H_4O. Es handelt sich um Acetaldehyd. Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Muster ergab keine Depression. Die Herkunft des Acetaldehyds ist unbekannt.

Die Hauptmenge der Ketone und Aldehyde hatte sich nicht mit Bisulfit umgesetzt. Eine Probe wurde ebenfalls in die Dinitrophenylhydrazone überführt. Auf einem Papierchromatogramm waren Spuren einer großen Anzahl von Verbindungen zu erkennen. Die Hydrazone wurden über Aluminiumoxyd getrennt. In den aufgefangenen Fraktionen konnten zwei Substanzen angereichert werden und durch eine zweite Trennung über Aluminiumoxyd gereinigt werden. Die R_f-Werte mit Methanol/Heptan betragen 0,9 und 0,5. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich wieder um Acetaldehydhydrazon. Die andere wurde wiederholt aus Methanol/Essigester umkristallisiert. So wurden gelbe, verfilzte Nädelchen mit einem Schmelzpunkt von 193-196° erhalten. Ein Papierchromatogramm der sauberen Kristalle zeigte nur noch eine Verbindung an. Die Analyse des Hydrazons ergab 67,51% C, 7,41% H und 12,03% N. Die Bruttoformel errechnet sich zu $C_{26}H_{34}O_4N_4$ oder $C_{20}H_{30}O$ für die reine Verbindung. Nach der Analyse und dem Schmelzpunkt des Hydrazons (85) handelt es sich um Isodextropimaral (XVII).



(XVII)

Mit den hier angeführten Verbindungen ist nur ein Bruchteil der im Vorlauf vorhandenen Aldehyde und Ketone isoliert worden. Weiterhin wurde nun versucht, die Substanzen durch Destillation aufzutrennen.

Aus 1000 g Vorlauf waren insgesamt 24 g Aldehyde und Ketone gewonnen worden. 20 g wurden bei 1 mm Hg über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Bis zu einer Kopftemperatur von 200° gingen nur ca. 20% Destillat über. Es wurde in zwei Fraktionen aufgefangen. Die erste Fraktion (Kp_1 100-130°; 0,8 g) konnte gaschromatographisch untersucht werden und enthielt mindestens 20 Substanzen. Eine Abtrennung und Identifizierung einzelner Verbindungen war nicht möglich. Die zweite Fraktion (Kp_1 130-200°; 3,1 g) zeigte in einem Chromatogramm bei 275° mehrere flache, verschmierte

Peaks. Eine präparative Abtrennung einzelner Verbindungen war so nicht möglich. Die Destillation wurde anschließend abgebrochen, da sich im Sumpf schon Zersetzungserscheinungen bemerkbar machten.

Eine Probe der zweiten Fraktion wurde mit Pd-Kohle dehydriert. In dem Reaktionsprodukt konnte Pimanthren neben anderen, unbekannten Verbindungen papierchromatographisch nachgewiesen werden.

Eine weitere Carbonylverbindung konnte aus einer bei der Gewinnung von α-Terpineol angefallenen Destillatfraktion (Kp_9 95-97°) isoliert werden. Bei der gaschromatographischen Untersuchung dieser Fraktion erinnerte der Geruch der austretenden Substanz auffällig an ein Keton bzw. einen Aldehyd. Bei einer Wiederholung des Versuches wurde unter die Austrittsöffnung ein mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung getränktes Filterpapier gehalten. Durch die austretenden Dämpfe bildete sich darauf ein orangeroter Fleck des Hydrazons. Die Carbonylverbindung wurde mit Girard T abgetrennt. Abb. 36 zeigt das Chromatogramm der abgetrennten Verbindungen. Bei der Überprüfung auf einer Polyglykolsäule erwies sich, daß unter dem kleinen Peak zwei Verbindungen verborgen sind. Aus 6,2 g der Destillatfraktion waren 1,4 g erhalten worden. Von der Hauptverbindung konnten das 2,4-Dinitrophenylhydrazon und das Semicarbazon durch mehrmaliges Umkristallisieren rein erhalten werden.

Fp Dinitrophenylhydrazon 205-208°
Fp Semicarbazon 187-190°

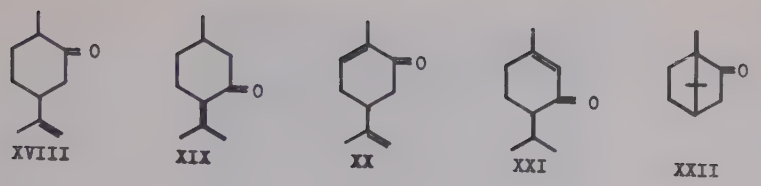
Aus der Analyse der Derivate ergab sich als Bruttoformel der Verbindung $C_{10}H_{16}O$, danach handelt es sich um eine Terpenverbindung.

In Tabelle 17 sind die Retentionswerte einiger Terpenketone wiedergegeben.

Substanz	Kp	Apiezonfett, 200°		Polypropylenglykol, 200°	
		V_R(min)	V_R^{rel}	V_R(min)	V_R^{rel}
Campher (XXII)	204	6,8	1,75	12,4	2,18
Dihydrocarvon (XVIII)	221	8,8	2,26	15,7	2,76
Pulegon (XIX)	224	10,3	2,64	18,7	3,28
Carvon (XX)	230	11,0	2,82	21,2	3,72
Piperiton (XXI)	235	11,8	3,02	22,4	3,93
$C_{10}H_{16}O$ aus Vorlauf	244[1)]	14,4	3,69	24.4	4,28
(p-Cymol)	176,7	3,9	1,0	5,7	1,0

[1)] berechnet aus der graphischen Darstellung

Tab. 17. Retentionswerte einiger Terpenketone



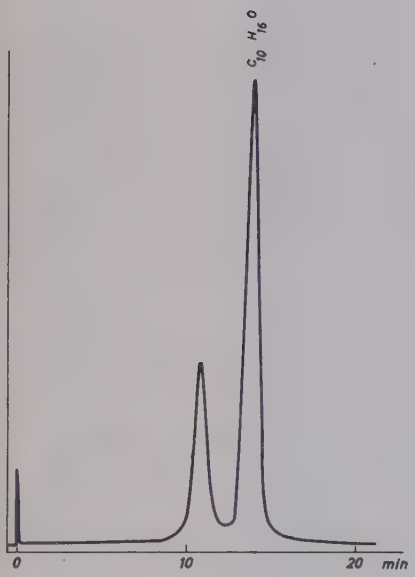


Abb. 36. Carbonylfraktion aus Vorlauf (Apiezonfett; 200°; 50 ml He/min; Länge: 2m)

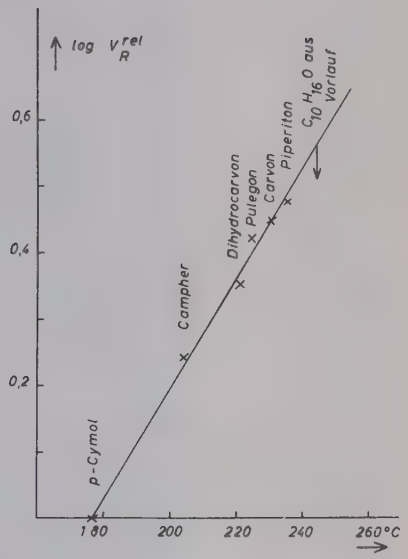


Abb. 37. Abhängigkeit des rel. Retentionsvol. vom Siedepunkt für einige Terpenketone (Apiezonfett; 200°; Bezugssubstanz: p-Cymol)

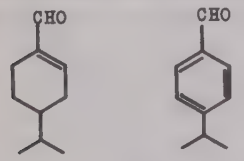
Aus der graphischen Darstellung des relativen Retentionsvolumens gegen den Siedepunkt (Abb. 37) ergibt sich für den Siedepunkt der unbekannten Verbindung etwa 244°.

Die reine Verbindung konnte durch Gaschromatographie an einer präparativen Apiezonfettsäule erhalten werden. Die Trennung ist auf einer präparativen Säule nicht so gut wie auf einer analytischen. Eng beieinander liegende Peaks gehen ineinander über. So konnte nur eine geringe Menge der

reinen Substanz abgetrennt werden. Ein Chromatogramm auf einer analytischen Säule zeigt nur noch einen Peak.

Von der Substanz wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 38). Die Lage der Carbonylbande bei 5,98µ (1666 cm^{-1}) sowie die der Doppelbindungsbande bei 6,11 µ (1640 cm^{-1}) spricht für eine Konjugation der Doppelbindungen. Nach Literaturangaben liegt die Bande für eine konjugierte Ketongruppe zwischen 1665 und 1685 cm^{-1}, für eine konjugierte Aldehydgruppe zwischen 1680 und 1705 cm^{-1}. Für einen Aldehyd spricht das Auftreten einer scharfen Bande bei 3,7µ (2700 cm^{-1}), die der CH-Valenzschwingung der CHO-Gruppe zugeordnet werden kann (86).

Die Aldehydreaktion mit p-Phenylendiamin und H_2O_2 (70) war positiv. Nach den vorliegenden Ergebnissen könnte es sich bei der Verbindung um Phellandral (XXIII) handeln. Der Schmelzpunkt seines Semicarbazons und seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons wird mit 200° bzw. 204° angegeben (87). Phellandral riecht cuminartig. Tatsächlich ist der Geruch der hier aufgefundenen Verbindung ähnlich dem von Cuminaldehyd (XXIV). Nach WALLACH (88) kann man bei den vom p-Cymol abgeleiteten Terpenketonen und -aldehyden drei Geruchsnoten unterscheiden, die sich durch die Lage der Carbonylgruppe zur Isopropylgruppe ergeben. Orthostellung ergibt die Menthongerüche, Metastellung die Carvongerüche und Parastellung die cuminartigen Gerüche.



(XXIII) (XXIV)

Phellandral wurde zuerst in Wasserfenchelöl gefunden (89). Zum Vergleich wurde das ätherische Öl aus Wasserfenchel (oenanthe phellandrium) durch Wasserdampfdestillation isoliert. Aus 750 g Samen konnten nur 1,9 g Öl erhalten werden. Daraus wurden die Carbonylverbindungen mit Girard-Reagenz T abgetrennt. Neben anderen Verbindungen enthielt die Carbonylfraktion eine Substanz, die im Geruch und ihrem Retentionsvolumen mit der aus Vorlauf isolierten Verbindung übereinstimmte.

Eine Probe des Aldehyds wurde nach WALLACH (90) mit feuchtem Silberoxyd oxydiert. Aus dem Reaktionsprodukt konnte eine Säure isoliert werden, die in ihrem Schmelzpunkt (143-44°) mit der Tetrahydrocuminsäure (XXV) übereinstimmt.

(XXV)

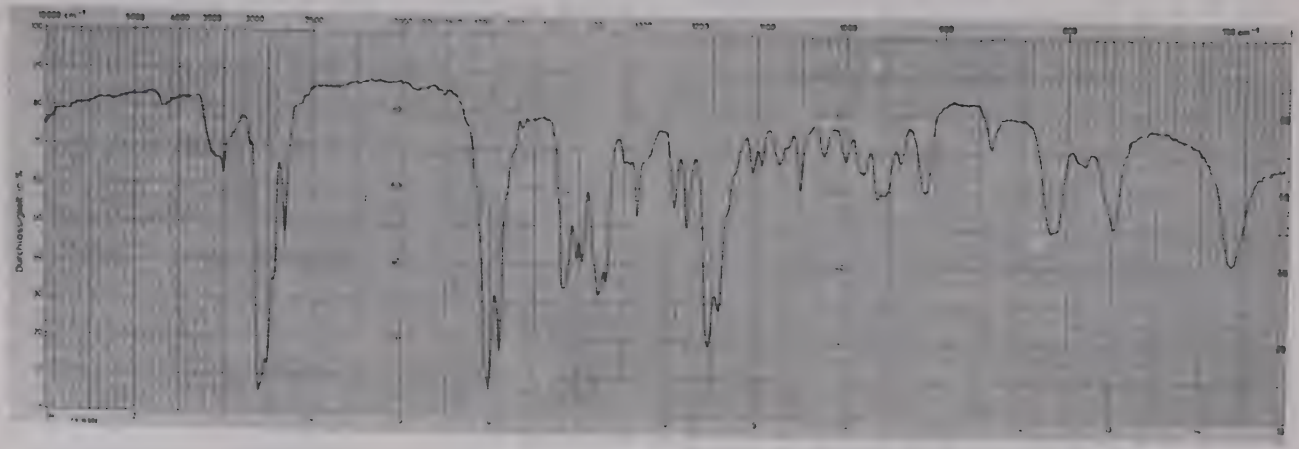


Abb. 38. IR-Spektrum der Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (Phellandral)
Präparationstechnik: Film zwischen NaCl-Scheiben

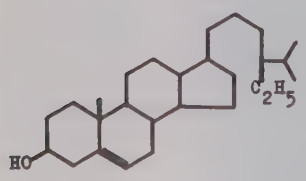
3. Neutrale Bestandteile aus Sulfatpech

Der Rückstand der Tallöldestillation, das Sulfatpech, hängt hinsichtlich Menge und Zusammensetzung in starkem Maße von den Destillationsbedingungen ab. Zur Erzielung von Tallöldestillaten mit geringem Anteil an neutralen Bestandteilen wird das Rohtallöl vor der Destillation genügend lange erhitzt, um die vorhandenen Alkohole mit Harz- oder Fettsäuren zu verestern. Die Ester sind zum größten Teil nicht mehr destillierbar und verbleiben im Pech.

Das untersuchte Sulfatpech wurde ebenfalls von der Firma SPANGENBERG zur Verfügung gestellt. Es ist eine zähflüssige, unangenehm riechende Masse. Die Säurezahl betrug 35, die Verseifungszahl, mit butanolischer KOH bestimmt, 117. Die Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl (Esterzahl) läßt auf einen hohen Gehalt an Estern schließen. Der Anteil der unverseifbaren Bestandteile, ebenfalls nach Verseifung mit butanolischer KOH bestimmt, beträgt 31,6%. Das Pech enthält 4,76% Sterine.

Zur Auftrennung des Sulfatpechs wurde nach dem angeführten Schema verfahren (Abb. 39). Aus 500 g Pech konnten 154 g UV und 352 g Säuren und Phenole erhalten werden. Das UV war nicht vollständig von dem bei der Verseifung benutzten Butanol zu befreien. Über die Zusammensetzung der Säuren und Phenole ist bereits berichtet worden.

Aus dem UV konnte ein Teil der Sterine durch Kristallisation aus Methanol abgeschieden werden. Es wurden 15,5 g Rohsterine erhalten. Sie wurden zunächst einmal aus 90%igem Äthanol umkristallisiert. Eine Bestimmung mit Digitonin ergab einen Steringehalt von 67,3%. Bei dem Rest wird es sich wahrscheinlich um Wachsalkohole handeln. Nach SANDQUIST (25) bestehen die Tallölsterine aus einer Mischung von ß-Sitosterin (XXVI) und Dihydro-ß-Sitosterin.



(XXVI)

Die Hauptmenge der Alkohole befindet sich noch im UV. Zur Abtrennung der primären und sekundären Alkohole (91) wurde es mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin behandelt. Diese gehen dabei in die sauren Halbester über und können durch Extraktion mit Alkali abgetrennt werden. Aus 105 g UV wurden 48 g Alkohole erhalten. Die Fällung mit Digitonin ergab einen Steringehalt von 28,4%. Ein Vergleich mit der im ursprünglichen UV angestellten Sterinbestimmung zeigt, daß die Sterine mit Phthalsäureanhydrid praktisch quantitativ abzutrennen sind. Die Sterine wurden nicht näher untersucht.

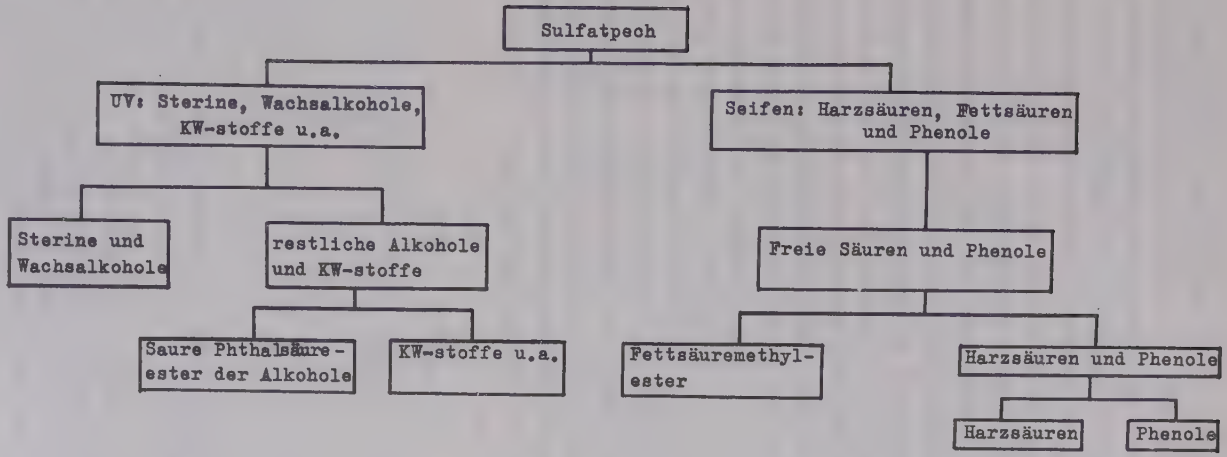


Abb. 39. Schema der Auftrennung des Sulfatpechs

Zur Gewinnung der Wachsalkohole wurde ein Teil der Alkohole von den Sterinen befreit. Dazu wurden die Alkohole in Äthanol gelöst und mit einem Überschuß an Digitonin versetzt. Die ausgefallenen Digitonide wurden abfiltriert. Die Lösung der restlichen Alkohole wurde eingedampft und der Rückstand zur Entfernung des überschüssigen Digitonins in Äther aufgenommen. Das Digitonin bleibt ungelöst zurück. Aus 25 g Alkoholgemisch wurden so 14 g sterinfreie Alkohole, eine dunkelbraune, halbfeste Masse, erhalten. Sie wurden durch Chromatographie über Aluminiumoxyd gereinigt. Aus einer der Fraktionen konnten weiße, fettige Kristalle gewonnen werden. Sie ließen sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Der Schmelzpunkt war unscharf bei etwa 55°. Es war anzunehmen, daß es sich um ein Gemisch von höheren Fettalkoholen handelt. Da sich aus dem Schmelzpunkt und aus einer CH-Analyse nur wenig über die Zusammensetzung eines Gemisches aussagen läßt, wurde eine gaschromatographische Trennung der Alkohole als Acetate versucht. Als Vergleichssubstanzen wurden die geradzahligen Fettalkohole von C_{16} - C_{24} herangezogen. Sie wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die Acetate überführt. Zur Trennung erschien die schon früher für die Fettsäureuntersuchung benutzte Polyestersäule geeignet. Bei 225° gehen die Acetate von Palmityl- bis Behenylalkohol (C_{16} - C_{22}) glatt über und bilden symmetrische Peaks. Das Lignocerylacetat verhält sich wie der Lignocerinsäuremethylester. Die Kurve steigt langsam an und fällt nach dem Maximum steil ab. Tab. 18 gibt die Retentionsvolumina der Acetate, bezogen auf das Maximum (V_R) und auf den Beginn des Anstieges ($V_{R'}$), an.

Substanz	$V_{R'}$(min)	$V_{R'}^{rel}$	V_R(min)	V_R^{rel}
Palmitylacetat	8,1	1,0	9,1	1,0
Stearylacetat	14,2	1,75	15,9	1,75
Arachylacetat	26,3	3,24	30,3	3,33
Behenylacetat	49,0	6,05	59,0	6,48
Lignocerylacetat	92,5	11,4	131,0	14,4

Tab. 18. Retentionsvolumina der Acetate einiger Fettalkohole (Polyester; T: 225°; 50 ml He/min)

Ein Teil der Wachsalkohole aus dem Pech wurde in die Acetate überführt. Die Untersuchung ergab ein Gemisch aus geringen Mengen Arachylacetat und etwa gleichen Teilen Behenyl- und Lignocerylacetat.
Der Rest der Alkohole wurde nochmals aus verdünntem Alkohol und aus Pe-

troläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt steigt auf 70-71°. Ein Chromatogramm der Acetate zeigt jetzt nur noch C_{22}- und C_{24}-Acetat an.

Weitere Verbindungen konnten aus dem Alkoholgemisch nicht isoliert werden. Nach Dehydrierung ließen sich mit Hilfe der Papierchromatographie verschiedene Substanzen nachweisen. Ihre Isolierung und Identifizierung gelang aber nicht.

Für die Anwesenheit eines oder mehrerer ungesättigter Alkohole mit konjugierten Doppelbindungen spricht die Bildung eines Maleinsäureadduktes. Eine Probe der sterinfreien Alkohole wurde im geschlossenen Rohr 1 Stunde mit Maleinsäureanhydrid auf 160° erhitzt. Zur Spaltung der dabei gleichzeitig gebildeten Ester wurde das Reaktionsprodukt anschließend mit butanolischer KOH verseift, und die unverseifbaren Anteile mit Äther abgetrennt. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurden die Säuren in Äther aufgenommen und zur Entfernung der Maleinsäure mit Wasser gewaschen. Der nach Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand muß ein Maleinsäureaddukt sein. Die Säurezahl betrug 204. Das Produkt war nicht rein und konnte auch nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Nach Abtrennung der primären und sekundären Alkohole mit Phthalsäureanhydrid waren aus 105 g UV 56 g zurückgeblieben. Berücksichtigt man die bereits durch Kristallisation abgetrennten Sterine, so ergibt sich für das UV aus Sulfatpech etwa folgende Aufteilung:

15,8% Sterine
36,2% primäre und sek. Alkohole
48,0% KW-Stoffe u.a.

Neben den Kohlenwasserstoffen können in der letzten Fraktion verschiedene andere Stoffe (Oxyde, Äther, Lactone u.a.) enthalten sein. Eine Methoxylgruppenbestimmung nach ZEISL ergab 1,87% $-OCH_3$.

Um einen Überblick über die Zusammensetzung zu bekommen, wurde ein Teil der Fraktion mit Pd-Kohle dehydriert. Zur Entfernung von Schwefelverbindungen war die Substanz vorher mit Raney-Nickel behandelt worden.

Aus 7,2 g alkoholfreiem UV wurden 5,2 g Dehydrierungsprodukte erhalten. Zur Trennung und Reinigung wurde das Gemisch über Kieselgel chromatographiert. Als Lösungsmittel wurden Benzin, Benzol und Äthanol benutzt. Die Trennung läßt sich im UV-Licht verfolgen. Mit Benzin wandert eine blau fluorescierende Zone über die Säule. Das Eluat wurde fraktionsweise gesammelt. Für diesen Versuch wurden 3,5 g UV eingesetzt. Als Träger wurden 140 g Kieselgel-Merck mit Hexan eingeschlämmt. Mit Hexan und Heptan als Lösungsmittel wurden folgende Fraktionen aufgefangen.

1. Frakt.: farblose, fettige Kristalle; keine Fluorescenz; 0,82 g
2. Frakt.: flüssig; gelblich, im UV-Licht hellblau; 0,15 g
3. Frakt.: flüssig; gelblich, im UV-Licht stark hellblau; 0,83 g
4. Frakt.: gelbe Kristalle; im UV-Licht stark blau; 0,32 g
5. Frakt.: braun; schmierig; schwache Fluorescenz; 0,1 g

Durch Zugabe steigender Mengen Benzol und Äthanol wandert der zunächst am Kopf der Säule zurückgehaltene braune Rückstand. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine dunkelbraune, schmierige Substanz.
Aus Fraktion 1 konnten durch Umkristallisieren aus Aceton farblose, paraffinartige Kristalle erhalten werden. Auch nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigten sie keinen scharfen Schmelzpunkt, Fp: 50-55°. Eine CH-Analyse ergab 86,6% C und 12,8% H. Danach handelt es sich um ein Gemisch langkettiger Paraffine. BERGSTRÖM und Mitarbeiter (23) hatten ein ähnliches Gemisch aus einem Tallölvorlauf isoliert. Es hatte einen Schmelzpunkt von 49-50° und die Elementaranalyse ergab 85,0% C und 14,3% H. Nach der massenspektroskopischen Analyse handelt es sich um ein Gemisch von normalen, gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen mit 22 bis 26 C-Atomen und einem einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff mit 26 C-Atomen.
Bei den hier isolierten Kohlenwasserstoffen muß es sich um ähnliche Verbindungen handeln. Ein UV-Spektrum zeigte zwischen 225 und 360 mμ keine Adsorption. Im IR-Spektrum waren außer den CH-Valenzschwingungen bei 3,5μ (2850 cm^{-1}) und den Deformationsschwingungen der CH_2- und CH_3-Gruppen bei 6,9μ (1450 cm^{-1}) und 7,3μ (1370 cm^{-1}) keine charakteristischen Banden festzustellen (92).
Die Fraktionen 2 - 4 wurden zunächst papierchromatographisch untersucht. Abb. 40 zeigt das Schema des entwickelten Chromatogramms. In allen Fraktionen bleiben im Start hellblau fluorescierende Verbindungen zurück. Fraktion 3 enthält als Hauptprodukt eine stark blau fluorescierende Substanz (R_f 0,04); sie wird nach Besprühen mit Trinitrobenzol gelb (Substanz A). Daneben sind in geringer Konzentration wahrscheinlich Pimanthren und Reten vorhanden. Fraktion 4 enthält neben Pimanthren und Reten noch zwei weitere blau fluorescierende Substanzen.
Die dritte Fraktion wurde noch einmal über Kieselgel getrennt. Substanz A konnte fast rein abgetrennt werden. Ein Papierchromatogramm zeigt nur noch Spuren einer Verunreinigung an. Mit Trinitrobenzol konnten orangegelbe Kristalle erhalten werden, Fp: 140-143°.
Die quantitative Analyse ergab 70,19% C, 6,94% H und 7,06% N. Daraus erhält man als Bruttoformel $C_{35}H_{38}O_6N_3$ oder für den Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{36}$.

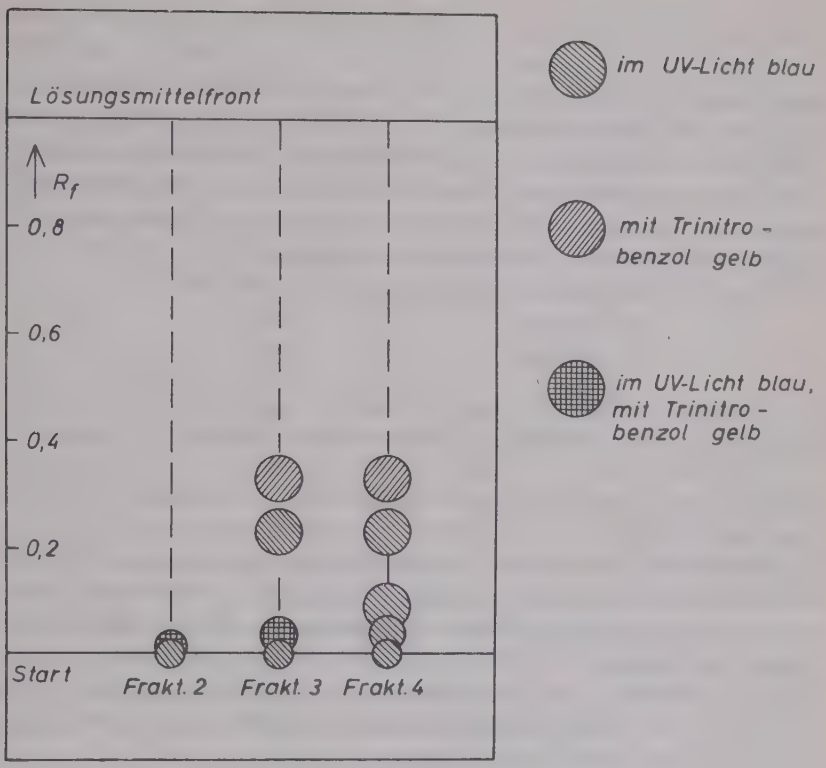


Abb. 40. Papierchromatographische Trennung der dehydrierten KW-stoffe aus Sulfatpech

Aus dem Trinitrobenzolkomplex wurde der Kohlenwasserstoff durch Chromatographie über Kieselgel in Freiheit gesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelbliches Öl, das nach einigem Stehen kristallisierte; Fp: 74-77°, farblose Kristalle. Aus der Bruttoformel und aus der Tatsache, daß sich ein Trinitrobenzolkomplex bildet, muß auf das Vorliegen eines teilweise aromatischen Systems geschlossen werden. Dafür spricht auch die starke Absorption im UV zwischen 240 und 270 mμ. Die Maxima liegen bei 253 und 257 mμ. Weitere Absorptionsmaxima liegen bei 281, 288,5 und 301 mμ. Ein sehr ähnliches Spektrum mit Maxima bei etwa 251, 273, 280 und 295 mμ zeigt Phenanthren (93). Die geringe Substanzmenge reichte für weitere Untersuchungen nicht aus.

E. Experimenteller Teil

Fettsäuren aus Tallölvorlauf

500 g Vorlauf wurden mit wässriger Kalilauge verseift. Aus der Seifenlösung wurden die neutralen Anteile mit Äther extrahiert. Die Seifen wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die freien Säuren in Äther aufgenommen. Zur Abtrennung von den Phenolen wurde die Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Durch anschließende Extraktion mit 7%iger Kalilauge lassen sich die Phenole gewinnen.

Ausbeute:	216 g neutrale Bestandteile	(43%)
	250 g Säuren	(50%)
	10,5g Phenole	(2,1%)

Die Fettsäuren lassen sich durch Erhitzen mit der 5-fachen Menge Methanol/H_2SO_4 (4% H_2SO_4) in guter Ausbeute in die Methylester überführen.

Oxydation verzweigter, gesättigter Fettsäuren und Isolierung der Oxydationsprodukte (57)

Eine 1%ige Lösung der Säure in trockenem Aceton wird magnetisch gerührt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. 2-4% feingepulvertes $KMnO_4$ wird hinzugefügt und die Lösung etwa 16 Stunden weiter erhitzt. Wenn das Permanganat verbraucht ist, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, der Braunstein abfiltriert und mit trockenem Aceton oder Äther gewaschen. Das Filtrat enthält die neutralen Oxydationsprodukte, während die Säuren in Form ihrer Kaliumsalze im Braunstein sind.

Zur Gewinnung der Säuren wird das Mangandioxyd in Natriumbisulfit und verdünnter Salzsäure gelöst; die Säuren werden mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zur Entfernung von Spuren neutraler Bestandteile wird der saure Rückstand in wässrig-alkoholischer Kalilauge (40% Alkohol, 0,5 n KOH) aufgenommen und mit Petroläther extrahiert. Aus der Seifenlösung werden die Säuren mit verdünnter HCl in Freiheit gesetzt und wieder in Äther aufgenommen. Sie werden mit Diazomethan in die Methylester überführt.

Ozonisierung der ungesättigten Fettsäureester (56)

Durch Destillation der niedrig siedenden Fettsäureester konnte eine Fraktion erhalten werden, in der die ungesättigte C_{10}-Fettsäure zu etwa 30% neben Caprinsäure enthalten war. 2 g dieser Mischung wurden in Chloroform bei -10° ozonisiert. Das Chloroform wurde anschließend bei 25° im

Vakuum abdestilliert. Die Ozonide wurden in wenig Äther aufgenommen und unter Rühren in eine 90° warme Dispension von 8g Ag_2O in 12 ml 10%ig. NaOH eingetropft. Die Mischung wurde 3 Std. unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Gemisch filtriert und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden mit verdünnter H_2SO_4 auf pH 9 eingestellt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde über P_2O_5 getrocknet. Zur Herstellung der Methylester wurde der trockene Rückstand mit Methanol/H_2SO_4 erhitzt. Die entstandenen Ester konnten gaschromatographisch identifiziert werden.

Fettsäuren aus Sulfatpech

Das Sulfatpech hat eine Säurezahl von 35, die Verseifungszahl betrug mit butanolischer Kalilauge 117. 500 g Pech wurden mit 75 g KOH in 1200 ml Butanol 1 1/2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge des Butanols wurde anschließend abdestilliert und die Seifenlösung mit 500 ml Wasser versetzt. Die neutralen Anteile ließen sich mit Benzol extrahieren. Die Seifen wurden mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und die Säuren und Phenole in Äther aufgenommen. Zur Trennung der Fettsäuren von den Harzsäuren und Phenolen wurden die Fettsäuren mit Methanol/H_2SO_4 in ihre Methylester überführt. Phenole und Harzsäuren konnten mit Alkali abgetrennt werden.

Ausbeute: 164 g neutrale Bestandteile
352 g Säuren und Phenole

Aus dem sauren Anteil konnten 130 g Fettsäureester erhalten werden.

Isolierung von Carbonylverbindungen mit Girard's Reagenz T (61)

10,5 g Phenole wurden in 20 ml absolutem Äthanol gelöst, mit 2 ml Eisessig und 2 g Girard T versetzt und 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in 180 ml Eiswasser gegossen, das 9/10 des zur Neutralisation der Essigsäure notwendigen NaOH enthielt. Die Lösung wurde anschließend ausgeäthert. Im Äther befand sich der ketonfreie Anteil. Die wässrige Lösung enthält die Girardverbindungen der Ketone. Zu ihrer Isolierung wurde die Lösung normal sauer gemacht und nach 4 Stunden mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Sodalösung und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers blieben 1,9 g Ketone zurück.

Isolierung und Reinigung von trans-Isoeugenol (69)

1 Teil handelsübliches Isoeugenol wird in 1,7 Teilen 15%iger warmer Natronlauge gelöst. Nach Abkühlen kristallisiert das Natriumsalz des trans-Isoeugenols aus. Es kann aus zwei Teilen Wasser umkristallisiert werden. Durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure erhält man reines trans-Isoeugenol. 2 g der Phenolfraktion 3 aus Vorlauf wurden so in das Natriumsalz überführt. Aus der kalten Lösung kristallisierte Isoeugenolnatrium. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser und Zersetzung mit Essigsäure wurden 0,4 g reines trans-Isoeugenol erhalten.

Verätherung der Phenole (63)

Die Verätherung mit Diazomethan, zweifellos die eleganteste Methode, versagte bei den hier vorliegenden Phenolen. Auch nach 24stündigem Stehen mit einem Überschuß an Diazomethan hatte sich über die Hälfte der Phenole noch nicht umgesetzt. Nach Untersuchungen von ZÖHRER erhält man die Äther in guter Ausbeute durch Einwirkung von Dimethylsulfat.
1 g der Phenole wurde in 5,5 ml 2n NaOH gelöst, unter Umschütteln mit 1,5 g Dimethylsulfat versetzt und weitere 25 min geschüttelt. Zur Zerstörung von überschüssigem Dimethylsulfat wurden nochmals 2 ml Lauge zugefügt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Lauge und Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich der Äther abgedampft.

Spaltung von Phenoläthern (73)

Die Phenoläther werden mit 10% Eisessig versetzt und mit einem Überschuß an Pyridinhydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stunden in einem Ölbad auf 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Schwefelsäure und anschließend mit Wasser gewaschen.

Pimanthren aus Isodextropimarsäure

Isodextropimarsäure erhält man nach HARRIS und SANDERSON (83) durch destillative Abtrennung der zuerst siedenden Anteile aus Balsamharz (Kp_1 136-200°) und Reinigung über das schwerlösliche Butanolaminsalz. Zur Darstellung von Pimanthren werden 2 g der Säure mit 1 g Pd-Kohle (5% Pd) 5 Stunden auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. Die Trennung von Pimanthren

und dem daneben entstandenen C_{18}-Kohlenwasserstoff gelingt durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan. Die Trennung läßt sich im UV-Licht verfolgen. Pimanthren fluoresciert stark blau, während der zuerst erscheinende C_{18}-Kohlenwasserstoff nicht fluoresciert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man weiße Kristallblättchen. Sie lassen sich aus Äthanol umkristallisieren, Fp 86°. Der Trinitrobenzolkomplex schmilzt bei 154-155°.

Reten aus Abietinsäure

Abietinsäure läßt sich aus isomerisiertem Balsamharz über das saure Natriumsalz abtrennen (94). Zur Darstellung von Reten wird die Abietinsäure wie oben angeführt mit Pd-Kohle behandelt. Nach Abtrennung vom Katalysator erhält man kristallisiertes Reten. Es kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol rein erhalten werden, Fp 99°. Der Trinitrobenzolkomplex schmilzt bei 143-144°. Reten fluoresciert nur ganz schwach blau.

Papierchromatographie mehrkerniger Kohlenwasserstoffe (84)

Ein schnellaufendes Papier (Macherey und Nagel Nr. 60) wird mit einer 10%igen Lösung von Paraffinöl in Petroläther imprägniert, kurz zwischen Filtrierpapier abgepreßt und 15 min an der Luft getrocknet. Als mobile Phase dient mit Paraffinöl gesättigtes Methanol. Laufgeschwindigkeit bei 21° etwa 30 cm in 6 Stunden. Die Substanzen sind in vielen Fällen im UV-Licht sichtbar. Reten erkennt man nach Besprühen mit einer äthanolischen Lösung von 1,3,5-Trinitrobenzol.

Abtrennung primärer und sekundärer Alkohole mit Phthalsäureanhydrid (14)

105 g UV wurden in 750 ml trockenem Pyridin gelöst, mit 100 g Phthalsäureanhydrid versetzt und 90 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde 96 Stunden bei Zimmertemperatur belassen.
Zur Aufarbeitung wurde das Pyridin zunächst weitgehend abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und das restliche Pyridin mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Die sauren Phthalsäureester wurden mit verdünnter Kalilauge extrahiert und die ätherische Lösung anschließend mit Wasser gewaschen. Aus dem Äther wurden 56 g alkoholfreies UV gewonnen. Die alkalische Lösung wurde mit den Waschwässern vereinigt, mit Schwefelsäure angesäuert und die sauren Halbester in Äther aufgenommen. Zur Gewinnung der freien Alkohole wurden die sauren Ester eine Stunde mit 5%iger propanolischer Kalilauge verseift. Nach Abtrennung der Phthalsäure wurden 48 g Alkohole erhalten.

F. Zusammenfassung

Fettsäuren

Die Fettsäuren wurden gaschromatographisch in Form ihrer Methylester untersucht. Als stationäre Phase diente Apiezonfett und Bernsteinsäure-Polyester auf Kieselgur.
Die Fettsäurefraktion besteht aus Öl- und Linolsäure neben geringen Mengen an Palmitinsäure und einer dreifach ungesättigten C_{18}-Säure.
Der Vorlauf enthält neben den oben genannten Säuren eine Vielzahl niederer Fettsäuren, die sich zum größten Teil sekundär im Kocher gebildet haben. Neben den gesättigten Fettsäuren von C_6 - C_{15} (außer C_{13}) sind ungesättigte Säuren von C_{10} - C_{16} vorhanden. Durch Ozonabbau konnte eine Säure als Δ^4-Decensäure identifiziert werden. Bei der ungesättigten C_{16}-Säure handelt es sich um ein Gemisch von Δ^7- und Δ^9-Hexadecensäure. Das Vorhandensein einer gesättigten, verzweigten C_{17}-Säure ist wahrscheinlich. Außerdem sind einige aromatische Säuren gefunden worden (Benzoesäure, Zimtsäure und Hydrozimtsäure).
Weitere Fettsäuren befinden sich, zum größten Teil verestert, im Sulfatpech. Neben Öl- und Linolsäure liegen verschiedene höhere, ungesättigte Fettsäuren vor. Aus einer Destillationsfraktion konnte ein Gemisch von Behen- und Lignocerinsäure abgetrennt werden.

Phenole

Die Hauptmenge der Phenole gelangt bei der Destillation in den Vorlauf. Bei diesen handelt es sich um Ligninabbauprodukte, die bei der alkalischen Zellstoffkochung entstanden sind. Bis auf Phenol, das in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte, leiten sich alle Phenole vom Guajakol ab. Folgende Verbindungen konnten identifiziert werden: Guajakol, Äthylguajakol, Propylguajakol (Hydroeugenol), Eugenol, cis- und trans-Isoeugenol und Acetovanillon. Hauptbestandteile sind Acetovanillon und trans-Isoeugenol. Daneben liegen weitere Phenole und ein Phenolketon vor, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

In der Phenolfraktion aus dem Sulfatpech konnte Pinosylvinmonomethyläther nachgewiesen werden. Eine daneben vorliegende Verbindung konnte nicht identifiziert werden.

Neutrale Bestandteile

Der Tallölvorlauf enthält über 40% unverseifbare Bestandteile. Diese wurden durch fraktionierte Destillation aufgetrennt.

In den niedrig siedenden Anteilen konnten α- und ß-Pinen, Camphen, Δ^3-Caren und α-Terpineol gefunden werden. Eine höher siedende Fraktion enthält Sesquiterpene vom Typ des Cadinen. Die Hauptbestandteile des Vorlaufs sind hydroaromatische Kohlenwasserstoffe, die durch Decarboxylierung von Harzsäuren entstanden sind.

Aus den unverseifbaren Bestandteilen des Vorlaufs konnten mit Girard-Reagenz die Carbonylverbindungen abgetrennt werden. Hierin wurden Isodextropimaral und Phellandral identifiziert. Bei einer Verbindung $C_{16}H_{30}O$ handelt es sich möglicherweise um einen einfach ungesättigten Fettaldehyd.

Das Sulfatpech enthält mit etwa 30% ebenfalls beträchtliche Mengen unverseifbarer Bestandteile. Neben Sterinen liegen verschiedene andere Alkohole vor, von denen einige Wachsalkohole (C_{20}, C_{22} und C_{24}) identifiziert werden konnten. Aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion konnte eine Mischung höherer Paraffine abgetrennt werden. Daneben ließen sich nach Dehydrierung Reten und Pimanthren nachweisen. Ebenfalls nach Dehydrierung konnte ein Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{36}$ isoliert werden.

G. Literaturverzeichnis

(1) W. SANDERMANN: Naturharze, Terpentinöl, Tallöl. Springer-Verlag 1960 Berlin/Göttingen/Heidelberg St. 18

(2) W. ASCHE und W. SANDERMANN: Das Papier 7, 6 (1953)

(3) A.J. STAMM und E.E. HARRIS: Chemical Processing of Wood, New York, Chemical Publishing Co. Inc. (1953) St. 316

(4) A. POLLAK: Tappi 39, No. 1, 60A - 64A (1956)

(5) V.V. JUVONEN: Paper Trade J. 130, No. 1, 27 (1950)

(6) F.T. SOLODKI: Paper Ind. (russ.) No. 1/2, 33 (1946)

(7) O. ARRHENIUS: Svensk bot. Tidskr. 36, 96 (1942)

(8) W. SANDERMANN: Naturharze, Terpentinöl, Tallöl. Springer-Verlag 1960 Berlin/Göttingen/Heidelberg St. 21

(9) J. WEINER: Tall Oil Bibliographic Series No. 133-35, 3. Ausg. (1959)

(10) W. SANDERMANN: Naturharze, Terpentinöl, Tallöl. Springer-Verlag 1960 Berlin/Göttingen/Heidelberg St. 18

(11) W. SANDERMANN: Cellulosechemie 21, 25 (1943)

(12) K. SARKANEN und S. KAHILA: Paperi ja Puu B32, 203 (1950)

(13) P. KAJANNE: Paperi ja Puu 39, 417 (1957)

(14) T. HASSELSTRÖM: A.P. 2 519 903 (1950)

(15) H. BERGSTRÖM und K.G. TROBECK: Svensk Papperst. 48, 551 (1948)

(16) W. SANDERMANN: Beckacite Nachr. 16, 76 (1957)

(17) P. KAJANNE und E. HONKANEN: Paperi ja Puu 39, 171 u. 424 (1957)

(18) V.M. LOEBLICH, D.E. BALDWIN, R.T. O'CONNOR und R.V. LAWRENCE: J.Amer.chem.Soc. 77, 6311 (1955)

(19) J.A. HUDY: Anal.Chem.31, 1754 (1959)

(20) H. BERGSTRÖM: Jernkontorets Ann. Bihang 12, 507 (1911)

(21) H. BERGSTRÖM und K.G. TROBECK: Schwed. Pat. 130 995 (1951)

(22) R.P. HANSEN und N.J. COOKE: J.Sci.Food Agric. 8, 482 (1957)

(23) H. BERGSTRÖM, R. RYHAGE und E. STENHAGEN: Svensk Papperst. 60, 96 (1957)

(24) H. BERGSTRÖM: Papierfabrikant, Fest- und Auslandsheft 1910, 76

(25) H. SANDQUIST und E. BENGTSSON: Ber. 64, 2167 (1931)

(26) H. SANDQUIST, J. GORTON und E. BENGTSSON: Ber. 64, 2172 (1931)

(27) G. JACINI: Chim. et Ind. (Milano) 34, 137 (1952)

(28) H. BERGSTRÖM: Svensk Papperst. 59, 141 (1956)

(29) H.B. CHAMBURY und C.C. WRIGHT: J. Amer. chem.Soc. 66, 526 (1944)

(30) C.O. GABRIELSON: Ing. Vetensk. Akad. Handl. 21, 182 (1950)

(31) H. BERGSTRÖM: Wood Chemistry Res. at Kolningslaborat. Stockholm (1957)

(32) J.B. BREDENBERG: Investigations on Finnish Tall Light Oils, Academic Bookstore, Helsinki (1959)

(33) H. BERGSTRÖM: Svensk Papperst. 57, 378 (1954)
(34) T. HASSELSTRÖM: Paper Trade J. 128, 17 (1949)
(35) L.J. CHRISTMAN und A.G. HOUPT: A.P. 2 285 902 (1942)
(36) G.C. HARRIS: A.P. 2 419 211 (1947)
(37) W. SANDERMANN: Holz als Roh- und Werkstoff 9, 378 (1951)
(38) W. SPANGENBERG und Co.: E.P. 698 548 (1950)
(39) SPANGENBERG-WERKE: D.B.P. 903 852 (1948)
(40) R. HERRLINGER: J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31, 508 (1954)
(41) TALL OIL ASSOCIATION: Bull. No. 2, Tall Oil in Industry
(42) W. SANDERMANN und G. WEIßMANN: unveröffentlichte Arbeit
(43) E. DÖRKEN AG (H. GROHN): D.R.P. 526 491 (1928)
(44) ANONYMUS: Dtsch. Farbenzeitschr. 12, 385 (1958)
(45) T.G. SUNNBERG: Svensk Papperst. 55, 15 (1952)
(46) W. SANDERMANN: Svensk Papperst. 51, 531 (1948)
(47) T. ENKVIST: Svensk Papperst. 50, 351 (1947)
(48) H. HIBBERT und S.B. PHILLIPS: Can.J.Res. 4, 1 (1931)
(49) A.T. JAMES und A.J.P. MARTIN: Biochem.J. 50, 679 (1952)
(50) A.T. JAMES und A.J.P. MARTIN: Biochem.J. 63, 144 (1956)
(51) C.H. ORR und J.E. CALLEN: J.Amer.chem.Soc. 80, 249 (1958)
(52) S.R. LIPSKY und R.A. LANSDOWNE: Biochem.Biophys. Acta 27, 666 (1958)
(53) A.T. JAMES: J.Chromatography 2, 556 (1959)
(54) S.F. HERB, P. MAGIDMAN und R.W. RIEMENSCHNEIDER: J.Amer.Oil Chemists' Soc. 37, 127 (1960)
(55) F.A. NORRIS und D.E. TERRY: Oil and Soap 22, 41 (1945)
(56) F. ASINGER: Ber. 75I, 656 (1942)
(57) K.E. MURRAY: Austral.J.Chem.12, 657 (1959)
(58) H. BERGSTRÖM: Svensk Papperst. 60, 37 (1957)
(59) G. de STEVENS und F.F. NORD: Proc. Nat. Acad. Sci. 39, 80 (1953)
(60) K. FREUDENBERG: Ann. Rev. Biochem. 8, 81 (1939)
(61) A. GIRARD und G. SANDULESCO: Helv. Chim. Acta 19, 1095 (1936) und Riechstoffe u. Kosmetik 8, 101 (1937)
(62) J. JANAK, R. KOMERS und J. SIMA: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 24, 1492 (1959)
(63) G. BERGMANN und D. JENTZSCH: Zeitschr. f. anal.Chem.164, 10 (1958)
(64) J.C. HAWKES: in D.H. DESTY, Vapour Phase Chromatography. Butterworth Sci. Publ. London (1957)
(65) G.A.P. TUEY: in Vapour Phase Chromatography
(66) A.Je. LUTZKI: J. allgem.Chem.(russ.) 24, 440 (1954); C.55,2862
(67) D.N. SCHIGORIN, M.M. SCHEMJAKIN, L.A. SCHTSCHUKINA, M.N. KOLOSSOW und F.A. MENDELEWITSCH: Ber. Akad. Wiss. UdSSR 108, 672 (1956);

(67) .... C. 57, 13925

(68) E. FISCHER: Zeitschr. f. Naturforschung 9a, 360 (1954)

(69) F. BOEDECKER und H. VOLK: Ber. 64, 62 (1931)

(70) F. FEIGL: Spot Tests in Organ. Anal. St. 214. Elsevier Publ. Comp. (1956)

(71) M. PHILLIPS und G.L. KEENAN: J. Amer.chem.Soc. 53, 1926 (1931)

(72) G. LINDSTEDT: Acta chem.Scand. 4, 448 (1950)

(73) V. PREY: Ber. 74, 1219 (1941) und Ber. 75, 445 (1942)

(74) R.A. BERNHARD: J.Ass. Agric. Chem. 40, 915 (1957)

(75) H. CORKAL und J. JANAK: Coll. Czechoslov. Chem.Commun. 24, 1967 (1959)

(76) M.H. BANNISTER, H.V. BREVERTON und I.R.C. McDONALD: Svensk Papperst. 62, 311 (1959)

(77) A.B. GROTH: Svensk Papperst. 61, 311 (1959)

(78) O. WALLACH: A. 275, 105 (1893)

(79) H. BERGSTRÖM: Svensk Papperst. 59, 141 (1956)

(80) L. RUZICKA und I. MEYER: Helv. Chem. A. 4, 505 (1921)

(81) L. RUZICKA, I. MEYER und M. MINGAZZINI: Helv. Chim. A. 5, 357 (1922)

(82) R.P. LINDSTEAD, K.O.A. MICHAELIS und S.L.S. THOMAS: J.chem.Soc.142, 1139 (1940)

(83) G.C. HARRIS und T.F. SANDERSON: J. Amer.chem.Soc. 70, 2081 (1948)

(84) E. MALY: Nature 181, 698 (1958)

(85) G.C. HARRIS und T.F. SANDERSON: J. Amer.chem.Soc. 70, 3870 (1948)

(86) L.J. BELLAMY: Ultrarot-Spektrum und chem.Konstitution, St. 127. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt (1955)

(87) P.A. BERRY, A.K. MACBETH und T.B. SWANSON: J. chem. Soc. 139, 1448 (1937)

(88) O. WALLACH: A. 343, 28 (1905)

(89) SCHIMMEL u. Co.: Bericht Okt. 1904. C. 04 II, 1470

(90) O. WALLACH: A. 340, 14 (1905)

(91) A. STRIEGLER: Dissertation Leipzig (1935)

(92) W. BRÜGEL: Einführung in die Ultrarotspektroskopie St. 266

(93) W.V. MAYNEORD und E.M.F. ROE: Pr. roy. Soc. (A) 152, 299 (1935)

(94) G. DUPONT, L. DESALBRES und A. BERNETTE: Bull. Soc. Chim. France 39, 488 (1926)

L e b e n s l a u f

Am 25.August 1928 wurde ich als Sohn des Kellners Paul Weißmann und seiner Ehefrau Martha, geb. Jacobs, in Berlin geboren.

Von 1934 bis 1938 besuchte ich die Volksschule in Berlin und wurde 1938 in die Gneisenauschule, Oberschule für Jungen, in Berlin, aufgenommen. Nach Kriegsende kam ich 1946 zur Menzelschule in Berlin, wo ich 1948 die Reifeprüfung bestand.

Im SS 1949 begann ich das Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin. Nach dem Vordiplom wechselte ich zur Technischen Universität Berlin-Charlottenburg und legte dort 1954 die Diplom-Prüfung ab.

Anschließend arbeitete ich bis 1958 als Entwicklungschemiker bei der Firma Spangenberg-Werke in Hamburg-Eidelstedt. Im SS 1957 und WS 1957/58 ließ ich mich an der Universität Hamburg einschreiben und belegte Vorlesungen über Forst- und Holzwirtschaft.

Seit Oktober 1958 arbeite ich als wiss. Angestellter im Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Reinbek, wo ich unter Leitung von Herrn Prof.Dr.W.Sandermann meine Dissertation anfertigte.